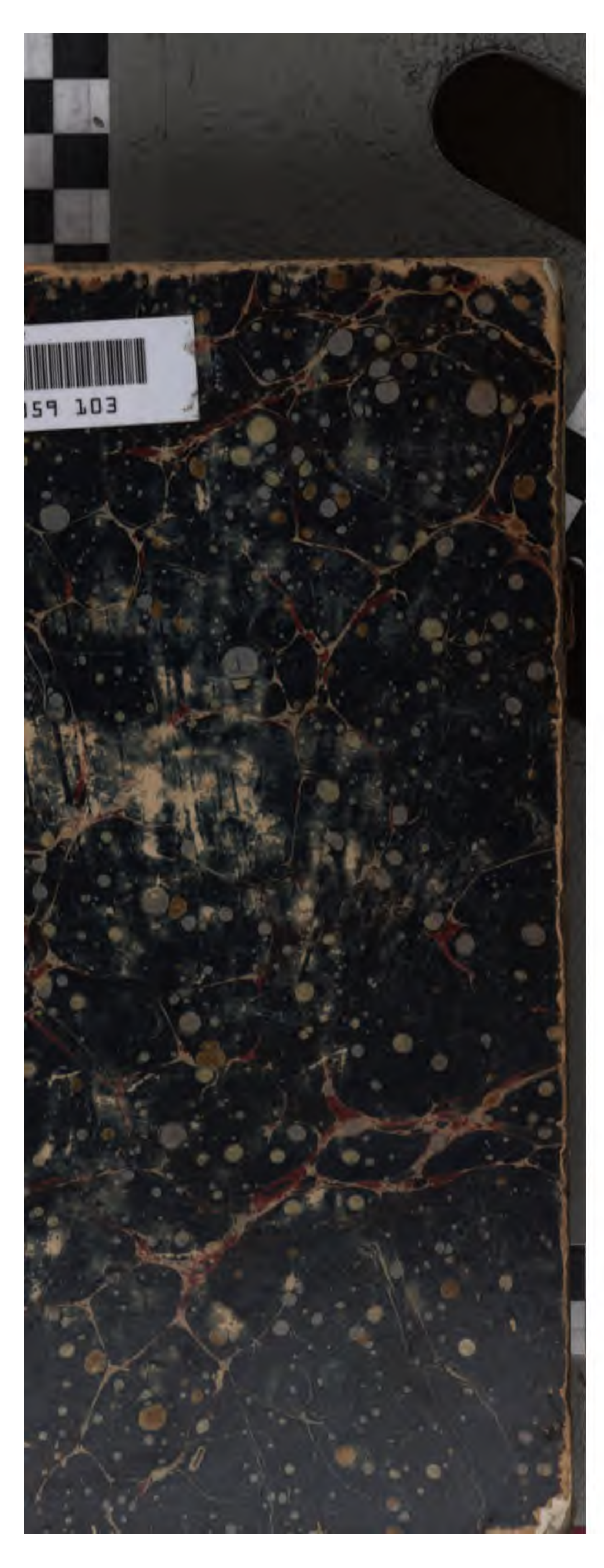






and 54. Heft 1.

# Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von



herausgegeben von

**G. Tammann** in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Hamburg und Leipzig.
**Verlag von Leopold Voss.**

*sgegeben am 28. Mai 1907. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 5.50.*

# Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)




Dieses Heft ist ausgegeben am 28. Mai 1907.




Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 19. Mai 1907):

H. Steinmetz, Über Berylliumacetate. (2. April 1907.)

Fr. Doernickel, Über einige Platinlegierungen. XLVII. (4. Mai 1907.)

R. F. Weinland und Hugo Kühl, Über Verbindungen von Stannisulfat mit Metallsulfaten. (7. Mai 1907.)

R. F. Weinland und Hugo Kühl, Über Verbindungen des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten. (7. Mai 1907.)

Hugo Kühl, Über Verbindungen von Antimonsulfat mit Erdalkalisulfaten und mit Silbersulfat. (7. Mai 1907.)

R. F. Weinland u. Hugo Kühl, Über Verbindungen von Molybdänaten mit Sulfaten. (7. Mai 1907.)

Philip E. Browning und H. E. Palmer, Eine Methode zur qualitativen Trennung und Bestimmung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Sulfocyaniden. (10. Mai 1907.)

Ernst Jänecke, Ergänzung zu der neuen Darstellungsform der Van't Hoffschen Untersuchungen. (13. Mai 1907.)

Ch. R. Sanger u. J. A. Gibson, Die Bestimmung von Spuren von Antimon nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh. (12. Mai 1907.)

E. Spitalsky, Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in Lösung. (15. Mai 1907.)

A. v. Vegesack, Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn. XLVIII. (18. Mai 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

# Zeitschrift
für
# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Berlin, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

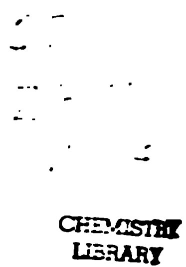
herausgegeben von

**G. Tammann** in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Vierundfünfzigster Band.

**Mit 58 Figuren im Text und 7 Tafeln.**

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1907.






Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 28. Mai 1907.



### Heft 2.

Ausgegeben am 17. Juni 1907.

**Heft 3.**

**Ausgegeben am 9. Juli 1907.**



**Heft 4.**

**Ausgegeben am 31. Juli 1907.**

# Zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionsvorgänge.

## I. Reduktion der Chromsäure.

Von

R. LUTHER und TH. F. RUTTER.

Mit 7 Figuren im Text.

## I. Einleitung.

Bekanntlich werden bei zahlreichen Oxydationen mittels Chromsäure sogenannte „Aktivierungs-“ oder „Induktionserscheinungen“ beobachtet. Was man unter einer derartigen Erscheinung versteht, läfst sich am einfachsten an einem konkreten Beispiel demonstrieren: Die Reaktion zwischen Chromaten und Bromiden verläuft in verdünnten, schwachsauren Lösungen bekanntlich aufserordentlich langsam. Fügt man aber zu dem obigen Gemenge etwas Vanadisalz hinzu — welches von Chromsäure rasch zu Vanadinsäure oxydiert wird — so tritt infolge dieser Oxydation gleichzeitig eine Oxydation des Bromids zu Brom ein. Diese Bromentwickelung hört praktisch wieder auf. sobald alles Vanadisalz oxydiert ist.

KESSLER[1] hat zuerst eine Anzahl derartiger Reaktionen gesammelt resp. neu beobachtet und sie „induzierte“ Oxydationen resp. Reduktionen genannt.[2] Nach der Nomenklatur von KESSLER „induziert“ oder erzwingt die „freiwillige“ oder „primäre“ Reaktion zwischen Chromsäure und Vanadisalz die für sich träge verlaufende Reaktion zwischen Chromsäure und Bromwasserstoff, die deshalb als „sekundäre“ oder „erzwungene“ bezeichnet wird. Dementsprechend schlugen LUTHER und SCHILOW[3] für den Stoff, der die Induktion hervorruft und der nur an der primären Reaktion teilnimmt (Vanadisalz), die Bezeichnung

[1] *Pogg. Ann.* 95, 224; **96** (1855), 332; **113** (1861), 142; **118**, 60; **119** (1863), 218.

[2] „Die „Sauerstoffaktivierung“ durch Reduktionsmittel bildet einen Spezialfall der „induzierten“ Reaktionen und diese wieder einen Spezialfall der „gekoppelten“ Reaktionen. Vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* **34** (1900), 348.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 777.

„Induktor" vor. Für den Stoff, der nur an der erzwungenen Reaktion teilnimmt (im obigen Beispiel HBr) hat sich bereits die von ENGLER bei Sauerstoffaktivierungen eingeführte Bezeichnung „Acceptor" eingebürgert. Für den Stoff, der an beiden Reaktionen teilnimmt und der sich zwischen Induktor und Acceptor teilt (Chromsäure) schlugen LUTHER und SCHILOW die Bezeichnung „Actor" vor. Für diesen Stoff war bei den Sauerstoffaktivierungen keine besondere Bezeichnung erforderlich, da es sich stets eben um Sauerstoff handelt. MANCHOT[1] gebraucht später den allgemeineren Ausdruck „Oxydans". Indes ist auch diesen Ausdruck zu eng, da einige Fälle bekannt sind, in denen nicht Oxydationsmittel, sondern Reduktionsmittel die Rolle des „Actors" spielen. Einige derartige Fälle mögen hier tabellarisch zusammengestellt, angeführt werden.

| Freiwillige Reaktion | | Erzwungene Reaktion |
|---|---|---|
| Induktor | Actor | Acceptor |
| $NaClO$; $NaBrO$ | $NH_3$; $CO(NH_2)_2$ | $KMnO_4$; $Ag_2O$ |
| $NaClO$; $NaBrO$; $O_3$; $H_2O_2$; $O_2$ | Tartrat | $Au_2O_3$; $CuO$ |
| $CrO_3$ | $SnCl_2$; $As_2O_3$ | $O_2$ |
| $CrO_3$ | $As_2O_3$ | $HBrO_3$; $HClO_3$; $FeCl_3$; $H_2S_2O_6$; $H_2O$ |

Die Induktionserscheinungen bei der Reduktion von Chromsäure sind wiederholt Gegenstand qualitativer und quantitativer Untersuchungen gewesen. In der letzten Zeit verdanken wir insbesondere MANCHOT und seinen Schülern[2] eine Reihe wertvoller Untersuchungen über diesen Gegenstand. MANCHOT hat auch wiederholt die Theorie[3] der Erscheinung diskutiert und gelangt auf Grund seiner Versuche zu einer neuen Konstitutionsformel für die Chromsäure.[4]

Gelegentlich einer Untersuchung über die katalytischen Eigenschaften der Vanadinverbindungen[5] fanden wir, dafs Salze des 2-, 3, und 4wertigen Vanadins imstande sind, Chromsäure und Chlorsäure[6] zu aktivieren und untersuchten diese Erscheinung quantitativ.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2479; *Lieb. Ann.* **325** (1902), 93. 105.

[2] I. W. MANCHOT, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 93. — II. W. MANCHOT und O. WILHELMS, *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105. 125; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2479. — III. W. MANCHOT und P. RICHTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 320. — IV. W. MANCHOT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1352. — V. W. MANCHOT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3510. — VI. W. MANCHOT und R. KRAUS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3512.

[3] l. c. I. II. III. IV.

[4] l. c. IV. VI.

[5] Dissertation von TH. F. RUTTER, Leipzig 1906.

[6] Näheres hierüber in einer demnächst erscheinenden Abhandlung.

Nachdem diese Arbeit experimentell zum gröfsten Teil bereits abgeschlossen war, teilte MANCHOT[1] das qualitative Resultat mit, dafs „reduzierte Vanadinlösung" die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff aktiviert. Da jedoch gerade die quantitativen Verhältnisse hier besonders interessant sind, und unsere Schlufsfolgerungen sich wesentlich von denen MANCHOTS unterscheiden, so teilen wir hier unsere weiteren Versuche sowie im theoretischen Teil die daraus zu ziehenden Schlüsse mit.

Vorausgreifend[2] wollen wir bereits hier erwähnen, dafs nach unseren Versuchen die Reduktion der Chromsäure nach folgendem Stufenchema erfolgt.

$$Cr^{VI}(OH)_6 + R = Cr^{V}(OH)_5 + ROH$$
$$Cr^{V}(OH)_5 + R = Cr^{IV}(OH)_4 + ROH$$
$$Cr^{IV}(OH)_4 + R = Cr^{III}(OH)_3 + ROH$$

(R = 1 Äquivalent eines Reduktionsmittels.)

Die Chromsäure ist (im Gegensatz zu MANCHOT) als Derivat des 6wertigen Chroms aufzufassen und die Reduktion zum 3wertigen Chrom erfolgt über die 5- und 4wertige Stufe.

## II. Experimenteller Teil.

### A. Kinetische Vorversuche.

#### 1. Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff.[3]

Die Lösungen enthielten im Liter

$(K_2Cr_2O_7)$ = 1.67 m/Mol[4] = 10 m/Äq.
$(H_2SO_4)$ = 12.5 „ = 25 „
$(KJ)$ = 20 „ = 20 „

Versuchstemperatur 25.0°; je 10 ccm mit 0.01 $Na_2S_2O_3$ titriert.

---

[1] l. c. IV.

[2] Vergl. S. 27.

[3] Die Kinetik dieser Reaktion ist bereits von K. SEUBERT und A. HENKE, *Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1147. — A. SCHÜKAREW, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 353. — J. BELL, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 61. — R. DE LURY, *Journ. Phys. Chem.* 7 (1903), 239. — K. SEUBERT und J. KARSTENS, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 53 untersucht worden.

[4] = milli-Mol = mg Formelgewicht.

Versuch 1.

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 0.31 |
| 19 | 1.19 |
| 36 | 1.84 |
| 61 | 2.69 |
| 80 | 3.00 |
| 105 | 3.69 |
| 124 | 4.03 |
| 151 | 4.19 |

Versuch 2.

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 0.29 |
| 10 | 0.63 |
| 15 | 0.92 |
| 20 | 1.16 |
| 30 | 1.60 |
| 45 | 2.13 |
| 59 | 2.71 |
| 78 | 3.00 |
| 108 | 3.73 |

**2. Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff bei Gegenwart von Vanadinverbindungen.**

($K_2Cr_2O_7$); ($H_2SO_4$); (KJ) wie oben, aufserdem 4 wertiges Vanadin als Vanadylsulfat. Die Mutterlösung war durch Reduktion von Vanadinsäure mit überschüssiger Schwefligsäure und wiederholtes Abdampfen hergestellt. Der Gehalt wurde durch Titration mit $KMnO_4$ festgestellt.

Bei den folgenden Versuchen wurde KJ zuletzt zugefügt.

Versuch 3.
($V^{::}$) = 1 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 1.70 |
| 15 | 2.10 |
| 33 | 2.63 |
| 59 | 3.36 |
| 82 | 3.83 |
| 101 | 4.16 |
| 121 | 4.40 |

Versuch 4.
($V^{::}$) = 2 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 3.28 |
| 12 | 3.55 |
| 22 | 3.75 |
| 32 | 3.89 |
| 47 | 4.06 |
| 57 | 4.25 |
| 89 | 4.61 |
| 119 | 4.71 |
| 151 | 5.00 |

Versuche mit 3wertigem Vanadin, dargestellt durch elektrolytische Reduktion.[1] Die Mutterlösung wurde unter O-freiem $CO_2$ aufbewahrt; ihr Gehalt durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt.

Sonstige Versuchsbedingungen wie oben.

Versuch 5.
($V^{\cdots}$) = 1 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 2.94 |
| 11 | 3.01 |
| 24 | 3.32 |
| 44 | 3.58 |
| 85 | 4.01 |
| 113 | 4.30 |
| 141 | 4.50 |
| 173 | 4.60 |

Versuch 6.
($V^{\cdots}$) = 2 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 6.00 |
| 22 | 5.90 |
| 46 | 6.10 |
| 69 | 5.93 |
| 85 | 5.95 |
| 113 | 5.87 |
| 146 | 6.00 |

[1] *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 368.

Die beiden letzten Versuche wurden wiederholt, wobei möglichst unmittelbar nach dem Zusatz von KJ titriert wurde.

Versuch 7.
($V^{\cdot\cdot\cdot}$) = 1 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 1 | 2.72 |
| 4 | 2.88 |
| 7 | 3.06 |
| 13 | 3.01 |
| 20 | 3.22 |
| 30 | 3.41 |
| 46 | 3.50 |
| 70 | 3.91 |
| 96 | 4.12 |

Versuch 8.
($V^{\cdot\cdot\cdot}$) = 2 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 1 | 5.30 |
| 3 | 5.10 |
| 6 | 5.11 |
| 15 | 5.35 |
| 18 | 5.40 |
| 30 | 5.59 |
| 43 | 5.57 |
| 58 | 5.50 |
| 78 | 5.52 |

Figg. 1 und 2 geben die Versuche 1—6 wieder.

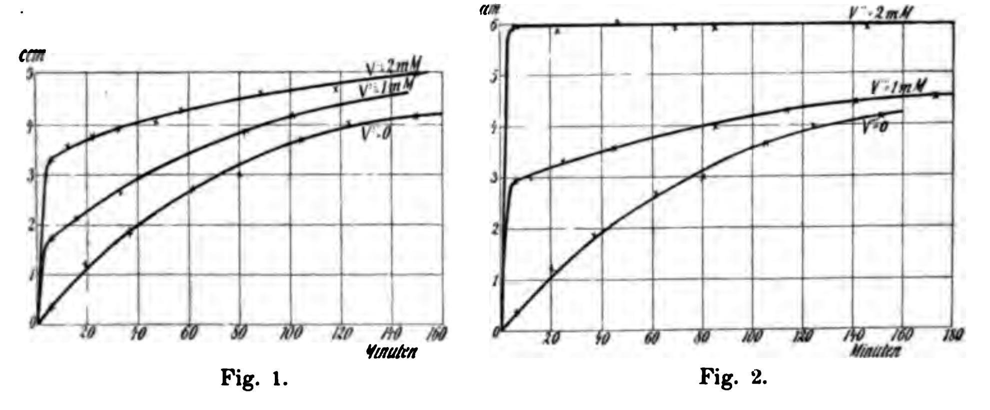



Fig. 1.

Fig. 2.

Die Zahlen und Kurven zeigen ohne weiteres, dafs in den ersten Minuten *während* der Oxydation des Vanadinsalzes eine rasche Jodauscheidung stattfindet.

Dafs diese anfängliche Jodausscheidung nicht durch die entstandene Vanadinsäure verursacht ist, geht aus der Gestalt der Kurven hervor, aufserdem aber aus Versuchen, bei denen wir 5 wertiges Vanadin (Vanadat) zusetzten.

*Versuche mit 5 wertigem Vanadin.* Dieses wurde in Gestalt einer 0.01 molekular normalen Lösung von $(NH_4)VO_3$ zugesetzt. Sonstige Versuchsbedingungen wie früher.

(Versuch 9 und 10, S. 6.)

In Fig. 3 sind die Resultate dieser beiden Versuche verglichen mit denen ohne Vanadin (Versuch 1 und 2).

Versuch 9.
($V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) = 1 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 1 | 0.06 |
| 6 | 0.32 |
| 16 | 0.91 |
| 30 | 1.59 |
| 50 | 2.31 |
| 71 | 2.90 |
| 102 | 3.53 |
| 135 | 4.06 |
| 172 | 4.37 |

Versuch 10.
($V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$) = 2 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm $Na_2S_2O_3$ |
|---|---|
| 5 | 0.25 |
| 16 | 0.80 |
| 30 | 1.45 |
| 50 | 2.01 |
| 72 | 2.72 |
| 99 | 3.23 |
| 129 | 3.67 |
| 167 | 4.16 |

Fig. 3.

Wie ersichtlich, beschleunigt $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodkalium nicht ernstlich.

### 3. Reaktion zwischen Vanadinsäure und Jodkalium.

Um Anhaltspunkte für spätere Messungen zu haben, wurde auch die Geschwindigkeit dieser Reaktion untersucht, die bisher noch nicht gemessen ist.

Es wurden 0.9120 g der reinsten Vanadinsäure abgewogen und in einem Viertelliter normaler Salzsäure im geschlossenen Raum durch Erhitzen im Wasserbad aufgelöst. Dabei war keine Spur Chlor zu merken. Die Lösung enthielt also 40 m/Mol $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und zugleich 1 Mol HCl im Liter. Es wurde bei 25° C gearbeitet.

Jedesmal wurden 10 ccm der Lösung herausgenommen und mit 0.01 $Na_2S_2O_3$ titriert. In jedem Fall wurde das Jodkalium zuletzt zugesetzt.

Versuch 11.

Die Lösung enthielt:

(V:::) = 10 m/Mol im Liter
(HCl) = 250 m/Mol im Liter
(KJ) = 25 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 8 | 0.28 |
| 29 | 1.26 |
| 42 | 1.82 |
| 76 | 3.00 |
| 106 | 3.84 |
| 136 | 4.73 |
| 170 | 5.52 |
| 209 | 6.14 |
| 265 | 6.91 |

Versuch 12.

Die Lösung enthielt:

(V:::) = 10 m/Mol im Liter
(HCl) = 250 m/Mol im Liter
(KJ) = 75 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 8 | 1.44 |
| 25 | 3.79 |
| 36 | 5.21 |
| 54 | 6.59 |
| 71 | 7.80 |
| 92 | 8.69 |
| 118 | 9.55 |
| 158 | 9.85 |
| 202 | 9.85 |

Versuch 13.

Die Lösung enthielt:

(V:::) = 10 m/Mol im Liter
(HCl) = 750 m/Mol im Liter
(KJ) = 25 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 8 | 3.10 |
| 20 | 5.86 |
| 31 | 7.26 |
| 47 | 8.26 |
| 65 | 9.09 |
| 86 | 9.45 |
| 111 | 9.55 |
| 146 | 9.77 |
| 186 | 9.92 |

Versuch 14.

Die Lösung enthielt:

(V:::) = 30 m/Mol im Liter
(HCl) = 750 m/Mol im Liter
(KJ) = 25 m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 9 | 8.12 |
| 17 | 11.57 |
| 27 | 14.02 |
| 43 | 16.20 |
| 58 | 17.20 |
| 78 | 17.95 |

Um den etwaigen Einflufs der niedrigeren Oxydationsstufen des Vanadins zu bestimmen, wurde in verdünnterer Lösung ebenfalls bei 25° C gearbeitet.

Die Lösungen enthielten:

(V:::) = 10 m/Mol im Liter
(KJ) = 20 „ „ „
($H_2SO_4$) = 125 „ „ „

Versuch 15.
Ohne $V^{\cdots}$

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 10 | 0.20 |
| 29 | 0.70 |
| 63 | 1.54 |
| 93 | 2.29 |
| 123 | 2.89 |
| 151 | 3.45 |
| 183 | 4.16 |
| 250 | 5.00 |
| 308 | 5.61 |

Versuch 16.
$(V^{\cdots}) = 1$ m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 13 | 0.29 |
| 34 | 0.73 |
| 64 | 1.48 |
| 97 | 2.24 |
| 131 | 2.96 |
| 196 | 3.94 |
| 255 | 4.85 |
| 315 | 5.20 |

Versuch 17.
$(V^{\cdots}) = 2$ m/Mol im Liter

| Minuten | ccm Thios. | Minuten | ccm Thios. |
|---|---|---|---|
| 14 | 0.34 | 123 | 2.81 |
| 32 | 0.76 | 189 | 3.80 |
| 62 | 1.45 | 247 | 4.61 |
| 90 | 2.16 | 308 | 4.85 |

Diese Zahlen zeigen, dafs keine Beschleunigung oder Induktion durch die Anwesenheit des 3wertigen Vanadins verursacht wird.

Die Ergebnisse können angenähert durch die empirische Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(J')(V^{\cdots})(H^{\cdot})^{1.5}$$

dargestellt werden. Rechnet man mit Hilfe dieser Formel den Anteil an der Jodausscheidung in den Versuchen 1—8 und 18—34 aus, so findet man, dafs höchstens eine $1\,^0/_0$ige Beschleunigung eintreten könnte.

B. Bestimmung der Induktion mit Vanadinsalzen und Jodkalium.

Da die Reihenfolge des Mischens in den Versuchen 2—11 (KJ zuletzt) ungünstig für die vollständige „Ausnutzung“ des Induktors ist, so wurden sorgfältige Versuche angestellt, bei denen der Induktor zuletzt zugesetzt wurde resp. bei denen die Chromsäure zu einem Gemenge des Acceptors (KJ) mit dem Induktor (Vanadinsalz) hinzugefügt wurde. Die Versuchsbedingungen wurden in mannigfacher Weise variiert. Nur die systematischen sollen angeführt werden.

Das Gesamtvolum betrug in allen weiteren Versuchen 500 ccm. Das in diesem Volum ausgeschiedene Jod wurde im Verlauf der Versuche in bestimmten Zeitintervallen mit 0.1 Thiosulfat titriert.

Dementsprechend sind die Mengen der Oxydationsmittel ($K_2Cr_2O_7$) und Reduktionsmittel (KJ, Vanadinsalze)[1] direkt in ccm 0.1 Thiosulfat pro Gesmatvolum (500 ccm) angegeben. Die Säuremenge pro 500 ccm ist analog in ccm 0.1 NaOH angegeben.

Aus den Versuchszahlen ist der Betrag der Induktion dadurch berechnet, dafs die schwach oder kaum gekrümmte Kurve des Reaktionsverlaufes nach Ablauf der Induktion rückwärts bis zum Moment des Mischens extrapoliert ist. Die Extrapolation erfolgte teils graphisch, teils rechnerisch. Dividiert man diese Zahl (die Induktion) durch die Konzentration des Induktors (des Vanadinsalzes), so erhält man den „Induktionsfaktor“, der mit I. F. bezeichet ist. Endlich ist das Verhältnis der Äquivalentkonzentration des Akzeptors (KJ) und Induktors (Vanadinsalz) angegeben und mit $C_A : C_I$ bezeichnet.

Die Temperatur der Reaktionsmischungen lag bei allen Versuchen zwischen + 9° und + 12° C. Alle Versuche wurden bei gedämpftem Tageslicht oder bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt.

### 1. Versuche mit Salzen des 4wertigen Vanadins (Vanadylsalzes).

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs 50 ccm mit $K_2Cr_2O_7$ und $H_2SO_4$ zu den übrigen 450 ccm, die KJ, $(VO)SO_4$ und Stärke enthielten in einem bestimmten Moment plötzlich zugegossen wurden.

Der Gehalt der Mutterlösung an Vanadylsulfat wurde durch Titration mit Permanganat bestimmt.

In den Versuchen 18—21 ist $K_2Cr_2O_7$ ca. 27.5; $H_2SO_4$ ca. 70.

Versuch 18. $(VO)SO_4 = 4.86$; KJ = 20

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 9.33 |
| 5 | | 9.50 |
| 13 | | 9.51 |
| 70 | | 9.58 |
| Induktion | = | 9.50 |
| I.F. | = | 1.96 |
| $C_A : C_I$ | = | 4.1 |

Versuch 19. $(VO)SO_4 = 4.86$; KJ = 100

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 1 | | 9.51 |
| 3 | | 9 63 |
| 11 | | 9.71 |
| 40 | | 10.06 |
| Induktion | = | 9.60 |
| I.F. | = | 1.98 |
| $C_A : C_I$ | = | 20.6 |

(Versuch 20 u. 21, S. 10.)

Fig. 4 gibt diese Versuche wieder und zeigt die Art und Weise, wie extrapoliert wurde.

[1] Oxydiert bis Jod resp. Vanadinsäure.

Versuch 20.
$(VO)SO_4 = 4.86$; $KJ = 200$

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 1 | 9.62 |
| 4 | 9.80 |
| 10 | 10.00 |
| 20 | 10.36 |
| 31 | 10.75 |
| 43 | 11.22 |
| Induktion | = 9.66 |
| I.F. | = 1.99 |
| $C_A : C_I$ | = 41 |

Versuch 21.
$(VO)SO_4 = 4.86$; $KJ = 400$

| Minuten | ccm Thios. |
|---|---|
| 2 | 9.95 |
| 5 | 10.49 |
| 10 | 10.83 |
| 15.5 | 11.43 |
| 24 | 12.14 |
| 30 | 12.60 |
| Induktion | = 9.74 |
| I.F. | = 2.00 |
| $C_A : C_I$ | = 82 |

Fig. 4.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, bleibt der Induktionsfaktor auch bei grofsen Änderungen der Konzentration des Acceptors (KJ) konstant = 2. Das bedeutet, dafs auf 1 oxydiertes Äquivalent V 2 Äquivalente Jod ausgeschieden werden.

**2. Versuche mit Salzen des 3 wertigen Vanadins (Vanadisalzen).**

Die Versuche wurden in genau derselben Weise wie oben ausgeführt.

In den Versuchen 22—25 ist $K_2Cr_2O_7$ ca. 27.5; $H_2SO_4$ ca. 70.

Versuch 22.
$(VO)_2SO_4 = 3.75$; $KJ = 20$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 1 | | 7.09 |
| 3 | | 7.19 |
| 10 | | 7.28 |
| 16.5 | | 7.29 |
| 56.5 | | 7.33 |
| Induktion | = | 7.28 |
| I.F. | = | 1.94 |
| $C_A : C_I$ | = | 5.3 |

Versuch 23.
$(VO)_2SO_4 = 3.75$; $KJ = 100$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 7.44 |
| 6.5 | | 7.55 |
| 10 | | 7.60 |
| 30 | | 7.81 |
| Induktion | = | 7.50 |
| I.F. | = | 2.00 |
| $C_A : C_I$ | = | 26.6 |

Versuch 24.
$(VO)_2SO_4 = 3.75$; $KJ = 200$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 7.68 |
| 4 | | 7.75 |
| 7 | | 7.83 |
| 13 | | 8.03 |
| 19 | | 8.18 |
| 30 | | 8.40 |
| Induktion | = | 7.60 |
| I.F. | = | 2.02 |
| $C_A : C_I$ | = | 53 |

Versuch 25.
$(VO)_2SO_4 = 3.75$; $KJ = 400$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 3 | | 8.05 |
| 6 | | 8.43 |
| 10 | | 8.86 |
| 20 | | 9.80 |
| 28 | | 10.47 |
| Induktion | = | 7.65 |
| I.F. | = | 2.04 |
| $C_A : C_I$ | = | 107 |

Fig. 5 (S. 12) stellt die obigen Versuche dar und zeigt die Art der Extrapolation.

Auch beim 3 wertigen Vanadin ist der Induktionsfaktor praktisch unabhängig von der Konzentration des Acceptors (KJ), und zwar wieder gleich 2. Das bedeutet, daſs bei der Oxydation von 1 Äquivalent ($^1/_2$ Formelgewicht) des Vanadinsalzes 2 Äquivalente Jod durch induzierte Oxydation ausgeschieden werden.

Es wurden noch einige weitere Versuche mit veränderter Konzentration von Schwefelsäure und Chromsäure gemacht die stets Induktionsfaktoren von sehr nahe = 2 ergaben.

Auch bei Verwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure tritt dieselbe Induktion ein, dagegen ist die Induktion sehr klein in essigsaurer Lösung mit einem Überschuſs von Natriumacetat.

### 3. Versuche mit 2 wertigem Vanadin (Vanadosalzen).

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Vanadosalze muſste etwas anders verfahren werden. In einem bestimmten Moment wurde die Jodkaliumlösung plötzlich zum Chromat-Schwefelsäuregemenge

gegossen und unmittelbar darauf aus einer rasch ablaufenden Pipette das bereitgehaltene Vanadosalz hinzugefügt. Gleich darauf wurde eine zweite Portion der Vanadolösung in angesäuerte Permanganatlösung gegossen, die zur vollständigen Oxydation nicht ausreichte.

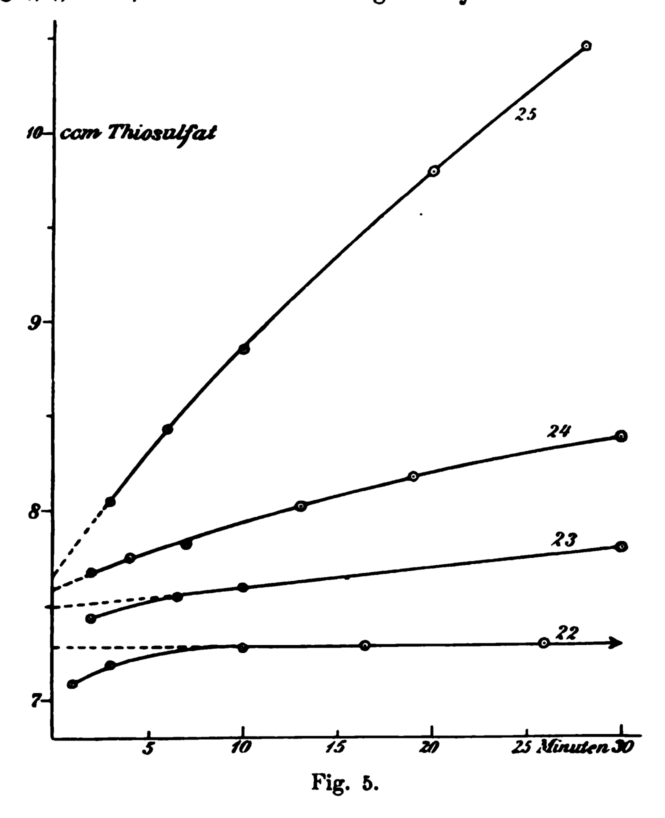



Fig. 5.

Diese Portion wurde später in der Hitze mit Permanganat austitriert.

Die Vanadolösung wurde jedesmal aus einer Vorratslösung von Vanadisalz durch Verdünnen mit Schwefelsäure und Reduktion mit amalgamiertem Zink frisch hergestellt. Die Zinkgranalien reichten über das Niveau der Lösung, und die zu den Versuchen erforderliche Portion wurde direkt aus dem Reduktionsgefäfs herauspipettiert.[1]

[1] Die Verschiedenheit des Gehalts an Vanadosalz in den Versuchen 26 bis 32, bei denen ein und dieselbe Mutterlösung verwendet wurde, rührt z. T. daher, dafs das Verdünnen bei jedem Versuch im Mafszylinder geschah, z. T. vom Verdampfen bei der Reduktion in der Hitze, z. T. endlich durch die anhaftende Feuchtigkeit, der jedesmal frisch gewaschenen Zinkgranalien.

Sämmtliche Lösungen waren vorher ausgekocht, doch zeigten nachträglich einige Parallelversuche, dafs diese Vorsichtsmafsregel eigentlich überflüssig war.

Bei der Angabe der Zusammensetzung des Gemenges ist der Gehalt der Vanadolösung an Schwefelsäure bereits berücksichtigt.

In den Versuchen 26—34 ist $K_2Cr_2O_7$ ca. 27.5; $H_2SO_4$ ca. 70.

Versuch 26.

$VSO_4 = 6.61$; $KJ = 10$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 7.74 |
| 4 | | 8.00 |
| 6 | | 8.08 |
| 1140 | | 8.31 |
| Induktion | = | 8.08 |
| I.F. | = | 1.22 |
| $C_A : C_I$ | = | 1.5 |

Versuch 27.

$VSO_4 = 6.85$; $KJ = 20$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 9.55 |
| 6 | | 9.76 |
| 10 | | 9.81 |
| 1000 | | 10.09 |
| Induktion | = | 9.80 |
| I.F. | = | 1.43 |
| $C_A : C_I$ | = | 2.9 |

Versuch 28.

$VSO_4 = 6.12$; $KJ = 40$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 8.90 |
| 7 | | 9.00 |
| 20 | | 9.03 |
| Induktion | = | 9.00 |
| I.F. | = | 1.47 |
| $C_A : C_I$ | = | 6.6 |

Versuch 29.

$VSO_4 = 6.12$; $KJ = 80$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 9.20 |
| 5 | | 9.26 |
| 14 | | 9.30 |
| 28 | | 9.36 |
| Induktion | = | 9.25 |
| I.F. | = | 1.51 |
| $C_A : C_I$ | = | 13.1 |

Versuch 30.

$VSO_4 = 6.57$; $KJ = 200$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 3 | | 10.56 |
| 12 | | 10.65 |
| 29 | | 10.81 |
| 44 | | 10.94 |
| 74 | | 11.18 |
| Induktion | = | 10.57 |
| I.F. | = | 1.61 |
| $C_A : C_I$ | = | 30.4 |

Versuch 31.

$VSO_4 = 6.57$; $KJ = 400$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 1 | | 11.10 |
| 6 | | 11.25 |
| 10 | | 11.45 |
| 22 | | 11.85 |
| 34 | | 12.26 |
| 57 | | 12.84 |
| Induktion | = | 11.05 |
| I.F. | = | 1.68 |
| $C_A : C_I$ | = | 60.8 |

Versuch 32.

$VSO_4 = 6.53$; $KJ = 1000$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 1 | | 12.33 |
| 3.5 | | 12.74 |
| 6 | | 13.17 |
| 12.5 | | 14.06 |
| 16 | | 14.60 |
| Induktion | = | 12.20 |
| I.F. | = | 1.87 |
| $C_A : C_I$ | = | 153.5 |

Versuch 33.

$VSO_4 = 3.32$; $KJ = 1000$

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 1 | | 6.90 |
| 3 | | 7.74 |
| 6.5 | | 8.84 |
| 9.5 | | 9.61 |
| 14.5 | | 10.73 |
| 19.5 | | 11.60 |
| Induktion | = | 6.49 |
| I.F. | = | 1.96 |
| $C_A : C_I$ | = | 301 |

Versuch 34.

$VSO_4 = 1.96$; KJ = 1000

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2.5 | | 6.04 |
| 6 | | 8.42 |
| 10 | | 10.39 |
| 15 | | 12.33 |
| 20 | | 13.83 |
| 25 | | 15.20 |
| Induktion | = | 3.90 |
| I.F. | = | 1.99 |
| $C_A : C_I$ | = | 510 |

Fig. 6 stellt die Versuche und Extrapolationen graphisch dar. Im Gegensatz zu den Vanadin- und Vanadylsalzen ist der Induktions-

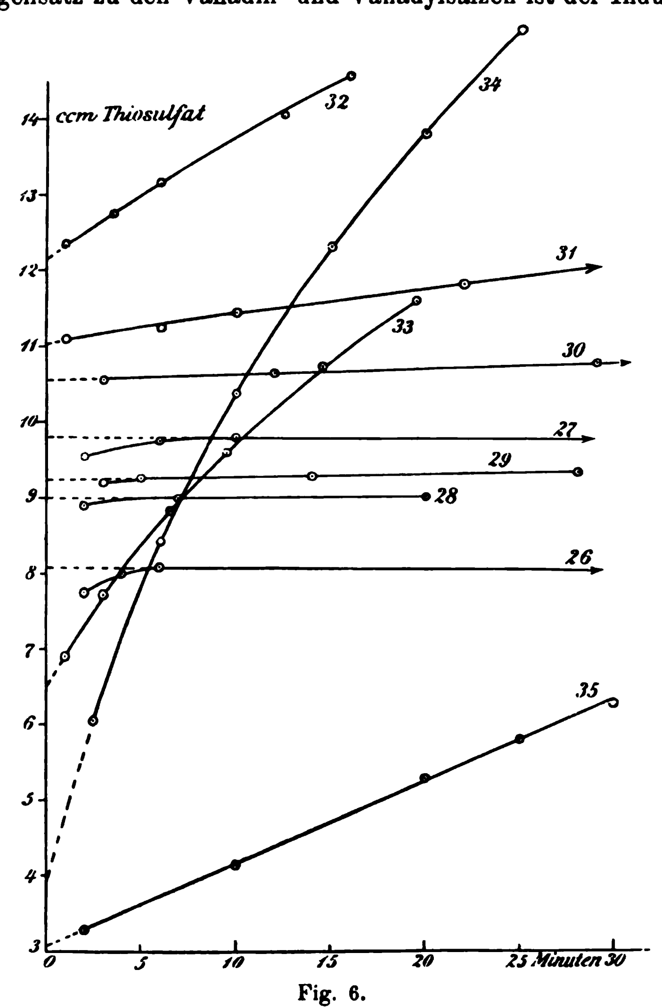



Fig. 6.

faktor bei Verwendung von Vanadosalzen stark abhängig von der relativen Konzentration des Acceptors, indes nähert sich der Wert für grofse Überschüsse an KJ unzweifelhaft asymptotisch ebenfalls dem früheren Wert 2. (Graphische Darstellung und Diskussion s. S. 26.)

## C. Induktion mit anderen Induktoren und Akzeptoren.

Von Manchot (l. c. IV) ist der Induktionsfaktor bei Verwendung von Uranosulfat als Induktor und Jodkalium als Akzeptor zu 0.5 gefunden worden. Das gröfste Konzentrationsverhältnis von Akzeptor zu Induktor, das Manchot verwendet, ist 25, und in diesen Versuchen steigt der Induktionsfaktor auf ca. 0.6. Der Autor nimmt an, dafs die zu grofse Zahl durch das Hineinspielen der direkten Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff zu erklären ist, doch erscheinen uns die von Manchot angegebenen Korrektionen für diese Reaktion zu grofs. Die Verwendung noch gröfserer KJ-Konzentrationen ist bei seiner Art des Messens (einmalige Titration) ausgeschlossen. Wir stellten daher nach der von uns angewandten Methode einen Versuch mit weit gröfserem Jodkaliumüberschufs an.

Das Uranosulfat war durch Reduktion von Uranylsulfat mit amalgamiertem Zink hergestellt. Der Gehalt der Lösung wurde übereinstimmend sowohl durch $KMnO_4$ wie mit $K_2Cr_2O_7$ und KJ bestimmt. Aufserdem wurde im folgenden Versuch zum Schlufs die Lösung stark angesäuert und das gesamte ausgeschiedene Jod bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich dann ebenfalls der Gehalt an Uranosalz.

Versuch 35.
$K_2Cr_2O_7$ = 18.28; $H_2SO_4$ ca. 70
$U(SO_4)_2$ = 4.11; KJ = 500

| Minuten | | ccm Thios. |
|---|---|---|
| 2 | | 3.30 |
| 10 | | 4.18 |
| 20 | | 5.31 |
| 25 | | 5.83 |
| 30 | | 6.31 |
| stark angesäuert | | 14.18 |
| Induktion | = | 3.05 |
| I.F. | = | 0.74 |
| $C_A : C_I$ | = | 121 |

In Fig. 6 ist auch dieser Versuch eingetragen. Bei Verwendung gröfserer Acceptorüberschüsse scheint also der Induktionsfaktor tatsächlich noch erheblich zu steigen.

Versuche mit Chromosalzen als Induktoren ergaben noch keine definitiven Resultate. Bei den bisher eingehaltenen nur wenig variierten Vesuchsbedingungen ($C_A : C_I = 10$ resp. 7) betrug der Induktionsfaktor nur etwa 0.07.

Bei Verwendung von Schwefligsäure als Induktor erhält man keine induzierte Jodausscheidung, offenbar weil die Reaktion zwischen Jod und Schwefligsäure viel zu rasch ist. In verdünnten Lösungen reagiert jedenfalls Jod mit $SO_2$ viel rascher als Chromsäure.

Es wurden ferner qualitative Versuche gemacht, bei denen an Stelle des Jodkaliums Bromkalium als Akzeptor verwendet wurde. Am besten arbeitet man derart, dafs man die Bromkaliumlösung mit dem Induktor vermischt und zu der mit Schwefelsäure versetzten Kaliumbichromatlösung zugiefst, unter der sich eine Schicht Tetrachlorkohlenstoff befindet. Die Bromausscheidung wurde an der Gelbfärbung des Tetrachlorkohlenstoffs beim Schütteln festgestellt.[1] Natürlich müssen Temperatur und Konzentrationen so abgepafst sein, dafs das Gemenge ohne Induktor in derselben Zeit noch keine merkliche Bromausscheidung ergibt. Versuche mit Vanado-, Vanadin-, Vanadyl-, Ferro-,[2] Titanosalzen und Natriumformiat[3] ergaben Bromausscheidung; mit Sulfiten, Chromo- und Uranosalzen dagegen keine.

Die Bromausscheidung durch Vanadi- und Vanadylsalze wurde auch quantitativ gemessen. Es genügt die Angabe, dafs für Vanadisalze der Induktionsfaktor etwa = 0.5; für Vanadylsalze etwa = 0.7 gefunden wurde.

### D. Zeitliche Verhältnisse bei der Bildung des Weinlandschen Pyridinsalzes.

Von R. Weinland und W. Friedrich ist kürzlich ein Pyridin- und ein Chinolinsalz einer Chlorochromsäure beschrieben worden,[4] die sich vom 5wertigen Chrom ableitet. R. Weinland und W. Friedrich schreiben für die Darstellung des Pyridinsalzes vor, die Lösung von $CrO_3$ in rauchender Salzsäure eine Zeitlang stehen zu lassen, ehe die Lösung von Pyridinchlorid in rauchender Salzsäure zugesetzt wird. Wir verfolgten die Weinlandsche Reaktion speziell von diesem

[1] Man mufs nach dem Schütteln eine Zeit lang warten, da die dünne Bichromat schicht, die an den Wandungen des Glases haftet, sonst leicht Täuschungen veranlassen kann.

[2] Vergl. W. Manchot und O. Wilhelms, l. c. II.

[3] Vergl. W. Manchot, l. c. IV.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3784.

Standpunkt,[1] da gerade diese Seite der Angelegenheit für uns von erheblichem theoretischen Interesse schien (s. w. u.). In einem gegebenen Moment wurde (unter den von WEINLAND und FRIEDRICH angegebenen Temperaturbedingungen) die Lösung von $CrO_3$ in wenig Wasser zu der rauchenden Salzsäure gegeben und dann nach bestimmten Zeiten Portionen dieser Lösung mit entsprechenden Mengen der Pyridinchloridlösung versetzt. Es wurde die Zeit beobachtet, nach der die erste Ausscheidung des Pyridinsalzes zu beobachten war. Es wurden einige Versuchsreihen mit qualitativ dem gleichen Resultat ausgeführt. Nur einer soll hier angeführt werden.

Versuch 36.

| Zeit des Mischens | I | II | III | IV | |
|---|---|---|---|---|---|
| $HCl + CrO_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 | Minuten |
| $(HCl + CrO_3) + (Py + HCl)$ | 1 | 5 | 8 | 15 | „ |
| Ausscheidung | 16 | 17 | 16 | 19 | „ |

So unvollkommen die Methode der Untersuchung ist, so zeigt dieser Versuch doch, dafs der Beginn der Ausscheidung des WEINLANDschen Salzes in erster Linie von der Zeitdauer abhängt, welche seit dem Vermischen des Chromtrioxyds und der Salzsäure vergangen ist.

## III. Theoretischer Teil.

Die Theorie der induzierten Reaktionen oder der Aktivierungserscheinungen ist wiederholt erörtert worden. Meist haben die Autoren eine einzige Erklärungsmöglichkeit in den Vordergrund geschoben. In einer zusammenfassenden Arbeit haben LUTHER und SCHILOW[2] versucht, sämtliche denkbaren Erklärungsmöglichkeiten in ein System zu bringen und die experimentellen Merkmale für jeden Typus anzugeben.

Auf Grund der daselbst angegebenen Gesichtspunkte kommen für die Induktionserscheinungen bei der Chromsäure in erster Linie nur zwei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht.[3]

[1] Bei diesen Versuchen war uns Herr Dr. KUSNITZOFF behilflich.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 46 (1903), 777.

[3] Die Fälle, bei denen organische (Oxy-)Säuren als Acceptoren wirken, sollen hier nicht betrachtet werden, da nach SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* 42 (1903), 641 und LUTHER und SCHILOW, (l. c.) hier vermutlich ein anderes Schema gültig ist.

I. Schema (Klasse A der LUTHER-SCHILOWschen Systematik).

Der Induktor[1] [$V(OH)_4$] wird vom Aktor [$Cr(OH)_6$] zu einem instabilen Superoxyd (super-)oxydiert [$V(OH)_7$]. Dieses oxydiert den Acceptor [HJ] und wird hierbei zu seiner definitiven Oxydationsstufe [$V(OH)_5$] reduziert. Der Actor wird direkt zu seiner definitiven Oxydationsstufe [$Cr(OH)_3$] reduziert.

$Cr(OH)_6 + V(OH)_4 = Cr(OH)_3 + V(OH)_7$ (primäre Reaktion)
$V(OH)_7 + 2\,HJ = V(OH)_5 + J_2 + 2\,H_2O$ (Folgereaktion).
[Aktive Zwischenstufe = $V(OH)_7$.]

Diese Erklärungsmöglichkeit ist zuerst von MANCHOT[2] hervorgehoben worden. Auch bei den Aktivierungserscheinungen der Chromsäure nahm MANCHOT zunächst diese Erklärung als allein gültig an. Später hat er seine Theorie weiter spezialisiert,[3] wobei er sich in einem besonderen Punkt dem gleich zu besprechenden zweiten Schema nähert.

Nach der neueren Auffassung MANCHOTS soll nämlich die Bildung des Induktorsuperoxyds dadurch zustande kommen, dafs eine im Actor ($CrO_3$) präformierte „Sauerstoffkette" auf den Induktor übertragen wird. Sowohl der Actor, wie das intermediäre Induktorsuperoxyd sollen daher den Charakter von Hydroperoxydderivaten (mit einer .O.O.-Kette) haben.

Soweit wir verstehen, soll mithin nach der neueren Auffassung MANCHOTS jeder Induktionsvorgang in 3 Stufen verlaufen: 1. Addition des Induktors an den Actor. 2. Intermolekulare Reaktion dieses Komplexes, wobei eine im Actor präformierte „Sauerstoffkette" intakt (oder partiell) auf den Induktor übertragen wird. 3. Reaktion zwischen dem so entstandenen Induktorsuperoxyd und dem Acceptor.

Der Actor [$Cr(OH)_6$] wird auch nach der neueren Auffassung MANCHOTS direkt zur definitiven Oxydationsstufe [$Cr(OH)_3$] reduziert. Das Gemeinsame in der Auffassung LUTHERS (s. w. u.) und MANCHOTS besteht darin, daß beide Auffassungen ganz bestimmte chemische Eigenschaften beim Actor voraussetzen und zwar: MANCHOT-Existenz einer Sauerstoffkette, LUTHER-Stufenweise Reduzierbarkeit.

II. Schema (Klasse B der LUTHER-SCHILOWschen Systematik).

Der Aktor [$Cr(OH)_6$] wird durch den Induktor [$V(OH)_4$] zu einer labilen intermediären Oxydationsstufe [$Cr(OH)_5$] reduziert, die den Acceptor [HJ] oxydiert und erst hierbei in die definitive Oxydations-

[1] Im folgenden sollen sämtliche Oxydationsstufen der besseren Übersicht wegen in Gestalt ihrer Orthohydroxyde geschrieben werden. Da es nur auf die Oxydationsstufe ankommt, so ist diese schematische Schreibweise berechtigt.

[2] l. c. I und II.

[3] l. c. IV, V und VI.

stufe [$Cr(OH)_3$] übergeht. Der Induktor geht direkt in seine definitive Oxydationsstufe [$V(OH)_5$] über.

$Cr(OH)_6 + V(OH)_4 = V(OH)_5 + \mathbf{Cr(OH)_5}$ (primäre Reaktion)
$\mathbf{Cr(OH)_5} + 2\,HJ = Cr(OH)_3 + J_2 + 2\,H_2O$ (Folgereaktion).
[Aktive Zwischenstufe = $\mathbf{Cr(OH)_5}$.]

Auf diese Erklärungsmöglichkeit wies zuerst LUTHER[1] hin, der auch zeigte, daſs die mittlere Oxydationsstufe [$Cr(OH)_5$] nicht bloſs ein (kinetisch) rascheres Oxydationsmittel sein kann, sondern unter Umständen ein (thermodynamisch) stärkeres Oxydationsmittel als der ursprüngliche Aktor [$Cr(OH)_6$] sein muſs.[2]

Welche von diesen beiden Erklärungen paſst sich nun im vorliegenden Fall besser den Tatsachen an?

Im allgemeinen ist es schwierig, eine solche Frage eindeutig zu beantworten, da man sich nur auf Wahrscheinlichkeits- und Analogiegründe stützen kann. Indes sprechen in dem vorliegenden Fall alle experimentellen Tatsachen dafür, daſs das zweite Reaktionsschema — Bildung einer mittleren Oxydationsstufe des Chroms — bei weitem das zweckentsprechendere ist.

### 1. Zusammensetzung des aktiven Zwischenstoffs.

Wie leicht ersichtlich, läſst sich aus der quantitativen Untersuchung eines Induktionsvorganges die Zusammensetzung des aktiven Zwischenstoffs sowohl nach Schema I, wie II, leicht berechnen. Dazu berechnet man aus den Versuchsdaten das Verhältnis, in welchem der Aktor sich zwischen Acceptor und Induktor teilt. Dieses Verhältnis wird Induktionsfaktor oder Aktivierungszahl genannt und ist in den obigen Versuchen stets unter I. F. angegeben. Der Induktionsfaktor I. F. berechnet sich einfach als Verhältnis[3] (induziert oxydierte Äquivalente KJ): (oxydierbare Äquivalente Vanadinsalz).

Die Oxydationsstufe ($x$) des intermediären Peroxyds nach Schema I berechnet sich aus den Gleichungen:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 649; **36** (1901), 385. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1902**, 645.

[2] Dies ist dann der Fall, wenn die mittlere Oxydationsstufe bei den Versuchsbedingungen freiwillig in die beiden äußeren zerfallen kann.

$$3\,Cr(OH)_5 \longrightarrow 2\,Cr(OH)_6 + Cr(OH)_3.$$

[3] Z. B. im Versuch 31 ist der I.F. = 11.05 : 6.57 = 1.68.

$$\text{I.F.} = \frac{x - \omega}{\omega - \alpha} \quad \text{oder} \quad x = \omega + (\text{I.F.})(\omega - \alpha)$$

($\alpha$ = anfängliche, $\omega$ = schliefsliche Oxydationsstufe des Induktors).

Im Schema II berechnet sich die Oxydationsstufe ($x$) des intermediären Aktoroxyds aus den Gleichungen:

$$\text{I.F.} = \frac{x - \omega}{\alpha - x} \quad \text{oder} \quad x = \frac{\alpha(\text{I.F.}) + \omega}{(\text{I.F.}) + 1}$$

($\alpha$ = anfängliche, $\omega$ = schliefsliche Oxydationsstufe des Actors).

Wenn die primäre Reaktion und die Folgereaktion glatt nacheinander, ohne Ineinandergreifen oder Nebenreaktionen verlaufen, so mufs der Induktionsfaktor eine stöchiometrisch einfache Zahl sein.

Es können aber leicht Nebenreaktionen eintreten, wodurch der Induktionsfaktor (und damit die Oxydationsstufe des aktiven Zwischenstoffs) meist zu niedrig erscheinen werden. Es kann der aktive Zwischenstoff zerfallen [$3 Cr(OH)_5 \rightarrow Cr(OH)_3 + 2 Cr(OH)_5$] resp. [$V(OH)_7 \rightarrow V(OH)_5 + \frac{1}{2} O + H_2O$] ehe er Zeit gehabt hat, vollständig vom Acceptor reduziert zu werden. Es kann der aktive Zwischenstoff zum Teil mit dem noch unveränderten Induktor reagieren [$V(OH)_7 + 2 V(OH)_4 = 3 V(OH)_5$ resp. $Cr(OH)_5 + 2 V(OH)_4 = Cr(OH)_3 + 2 V(OH)_5$]. Es kann auch das ausgeschiedene Jod mit dem ursprünglichen Induktor oder der aktiven Zwischenstufe reagieren — kurz es sind eine Reihe von Nebenvorgängen denkbar, die alle die Ausnutzung des Induktors, d. h. den Induktionsfaktor, verringern müssen.

Häufig läfst sich in solchen Fällen durch systematische Änderung der Versuchsbedingungen insbesondere durch systematische Vergröfserung der relativen Acceptorkonzentration eine Annäherung an einen oberen Grenzwert erkennen. Dieser „maximale Induktionsfaktor" ist es, der den Berechnungen zugrunde zu legen ist.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Messungen Manchots und seiner Schüler einerseits, von uns andererseits zusammengestellt.

Sieht man die Zahlen dieser Tabelle durch, so fällt sofort die grofse Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der Peroxyde nach Schema I (Manchot) auf, während nach Schema II (Luther) fast ausschliefslich $Cr(OH)_5$ als aktiver Zwischenstoff angenommen zu werden braucht. Die einzige Ausnahme bildet die Induktion mit Uranosalzen, — dieser Fall soll weiter unten (Seite 27) ausführlich besprochen werden.

Tabelle 1.

Actor = Chromsäure; Acceptor = KJ

| Induktor | Induktionsfaktor | Aktive Zwischenstufe Schema I | Aktive Zwischenstufe Schema II | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| $Fe(OH)_2$ | 2 | $Fe(OH)_5$ | $Cr(OH)_5$ | Manchot u. Wilhelms II |
| $Ti(OH)_3$ | 2 | $Ti(OH)_6$ | $Cr(OH)_5$ | Manchot u. Richter III |
| $U(OH)_4$ | 0.5 | $U(OH)_7$ | $Cr(OH)_4$ | Manchot IV |
| $U(OH)_4$ | >0.75 | $U(OH)_{>7.5}$ | $Cr(OH)_{>4.2}$ | Luther und Rutter |
| $V(OH)_2$ | 2 | $V(OH)_{11}$ | $Cr(OH)_5$ | " " " |
| | | $[V(OH)_8]$[1] | | " " " |
| $V(OH)_3$ | 2 | $V(OH)_9$ | $Cr(OH)_5$ | " " " |
| | | $[V(OH)_6]$[1] | | " " " |
| $V(OH)_4$ | 2 | $V(OH)_7$ | $Cr(OH)_5$ | " " " |
| $Cr(OH)_2$ | klein | | | " " " |
| $S(OH)_4$ | unmerklich | | | " " " |

Sehr lehrreich ist in dieser Hinsicht das Verhältnis der 3 Oxydationsstufen des Vanadins. Um dem Schema I gerecht zu werden, müfste man annehmen, dafs jede Oxydationsstufe nach einer besonderen Reaktionsformel mit Chromsäure reagiert. Nach Schema II wird Chromsäure von allen Induktoren einheitlich primär zu $Cr(OH)_5$ reduziert.

Das Schema II ist also jedenfalls einfacher, als Schema I.

**2. Oxydationsvermögen der aktiven Zwischenstufe.**

Nach Schema I treten je nach dem verwendeten Induktor ganz verschiedene intermediäre Superoxyde auf. Diese können ein ganz verschiedenes „Oxydationsvermögen“ (Oxydationspotential und Oxydationsgeschwindigkeit) haben. Es müssen mithin so schwer oxydierbare Acceptoren existieren, dafs sie von einzelnen der Superoxyde oxydiert werden, von anderen dagegen nicht merklich. Nach Schema II handelt es sich dagegen in allen Fällen um ein und dieselbe aktive Zwischenstufe und daher mufs der noch eben oxydierbare Acceptor bei Verwendung beliebiger Induktoren der gleiche sein.

Wir wählten zu diesem Vergleich als Acceptor Bromwasserstoff, welcher eines schon recht erheblichen Oxydationspotentials bedarf, um zu Brom oxydiert zu werden.

Sowohl nach Versuchen von Manchot, wie nach unseren eigenen geht nun hervor, dafs sämtliche Induktoren, welche bei Jodwasserstoff den Induktionsfaktor 2 ergeben, auch imstande sind, die

[1] Bei stufenweiser Induktion.

Reaktion Chromsäure + Bromwasserstoff zu induzieren. Urano- und Chromosalze, die einen viel kleineren Induktionsfaktor ergeben, entwickeln auch kein Brom. (Vgl. S. 16).

Dieser Parallelismus spricht ebenfalls mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit für Schema II (LUTHER), d. h. Primärreduktion von Chromsäure zu $Cr(OH)_5$.

**3. Chemische Unwahrscheinlichkeit der Peroxyde nach Schema I.**

Die Annahme 11-, 9- und 7wertigen Vanadins (vgl. Tabelle S. 21), die man nach Schema I machen mufs, erscheint ziemlich gezwungen. Selbst wenn man annimmt, dafs das 2- und 3wertige Vanadin stufenweise oxydiert wird, müfsten ziemlich unwahrscheinliche Oxydationsstufen bis zu $V(OH)_8$ hinauf angenommen werden.

Andererseits wird weiter unten (S. 26) gezeigt werden, dafs bei der Verwendung von Vanadosalzen diese tatsächlich stufenweise oxydiert werden und zunächst die „definitive“ Oxydationsstufe $V(OH)_3$ bilden. Bei grofsen Jodidüberschüssen tritt hierbei der Induktionsfaktor 2, bei kleinen Jodidkonzentrationen der konstante Induktionsfaktor 0.5 auf. Dem Induktionsfaktor 2 entspricht nach Schema I das intermediäre Superoxyd $V(OH)_5$; dem Induktionsfaktor 0.5 entspricht das intermediäre Superoxyd $V(OH)_{3.5}$. Ersteres entspricht der Vanadinsäure und ist unwahrscheinlich, weil Vanadinsäuren unter den Versuchsbedingungen nur sehr langsam mit Jodiden reagieren (vgl. Versuche 11 bis 14; Seite 7). Das zweite Superoxyd ist noch unwahrscheinlicher, weil es keiner ganzzahligen Wertigkeit entspricht und mithin nur sehr schwierig mit dem allgemein angenommenen Atomgewicht des Vanadins und seiner Stellung im periodischen System vereinbar ist.

Aber auch qualitativ ist aus chemischen Analogiegründen das allgemeine Auftreten von Induktorsuperoxyden im vorliegenden Fall höchst unwahrscheinlich. Zwar bei Eisen, Titan, Uran und Vanadin ist die Möglichkeit von Superoxyden auf Grund anderweitiger Aktivierungserscheinungen[1] ohne weiteres zuzugeben. Sehr schwierig

[1] Vergl. insbesondere die Versuche von MANCHOT l. c. I und II. Es mufs andererseits beachtet werden, dafs die Induktionen mit Permangansäure als Actor sich meist viel ungezwungener nach Schema II als nach Schema I (Induktorperoxyd) erklären lassen. Über die Rolle organischer (Oxy-)Säuren als Acceptoren hierbei vergl. N. SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **42** (1903), 660; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2735; R. LUTHER und N. SCHILOW, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 807; A. SKRABAL, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 160; N. SCHILOW, Habilitationsschr. (russ. 1905).

wird aber die Annahme eines Induktorperoxyds, wenn z. B. Ameisensäure[1] als Induktor verwendet wird. Man müfste ad hoc ein Formylsuperoxyd annehmen.

**4. Chemische Wahrscheinlichkeit von intermediären Chromoxyden.**

a) Chromsalze rufen eine wenn auch geringe Induktion hervor. Dies kann sowohl nach Schema I, wie nach Schema II nur durch das Auftreten von intermediären Oxydationsstufen des Chroms erklärt werden, die im allgemeinen zwischen $Cr(OH)_6$ und $Cr(OH)_3$ liegen werden. Derartige Oxydationsstufen müssen also — wenn auch nur vorübergehend — existieren.

b) Von W. Manchot und R. Kraus (l. c. VI) ist kürzlich ein festes Chromsuperoxyd $CrO_2$ dargestellt worden, das wahrscheinlich ein Oxyd des 4wertigen Chroms ist.

Trotz der (zeitlichen) Beständigkeit oder vielmehr Trägheit scheint dieses Superoxyd ein (thermodynamich) unbeständiger aktiver Stoff zu sein, denn es vermag mit Salzsäure Chlor zu entwickeln, in $Cr(OH)_3$ und $Cr(OH)_6$ zu zerfallen und Salpetersäure zu reduzieren. Es wird sogar von Salpetersäure leichter zu Chromsäure oxydiert als Chromihydroxyd.

Nach Luther[2] mufs eine mittlere Oxydationsstufe ($CrO_2$), die freiwillig in eine höhere und niedrigere Stufe zerfallen kann (sich gleichzeitig oxydieren und reduzieren kann), leichter reduzierbar (d. h. ein stärkeres Oxydationsmittel) als die höchste ($CrO_3$), gleichzeitig aber leichter oxydierbar (ein stärkeres Reduktionsmittel) als die niedrigste ($Cr_2O_3$) sein. Dies scheint für das obige Superoxyd zuzutreffen.

Es erscheint uns daher sehr gewagt, diesem Superoxyd eine wesentlich andere Konstitutionsformel resp. „Sauerstoffverkettung" zuzuschreiben, als dem hypothetischen, isomeren Chromsuperoxyd, welches nach Manchot bei der Superoxydation der Chromosalze (nach unserer Auffassung bei der Reduktion der Chromsäure) anzunehmen ist. Da dieses stark oxydierende Eigenschaften hat, so fafst Manchot es als basisches Hydroperoxydsalz des 3wertigen

[1] Vergl. S. 16 und Manchot l. c. IV.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 649; **36** (1901), 385; *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1902**, 645. — Vergl. auch E. Müller *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1903**. 584, 707.

Chroms auf (O:Cr.O.O.Cr:O), mit der für Hydroperoxydderivate charakteristischen .O.O.-Kette.

Viel näher liegend ist natürlich die Annahme, daſs der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit (denn um diese handelt es sich) durch den Unterschied in der Oberflächenbeschaffenheit, im Hydrations-, Ionisierungszustand usw. bedingt ist. Vergleicht man beispielsweise die Trägheit, mit der geglühtes Eisenoxyd auf Jodwasserstoff einwirkt mit der Geschwindigkeit, mit der Eisenhydroxyd resp. Ferrisalze Jod frei machen, so sieht man, daſs hier die Sachlage ganz ähnlich ist. Trotzdem wird wohl kaum ein Chemiker aus diesem Grunde allein im geglühten Oxyd eine andere Wertigkeit des Eisens resp. eine andere „Sauerstoffverkettung" annehmen, als im Hydroxyd resp. im gelösten Salz.

c) Von K. Weinland und W. Friedrichs[1] sind kürzlich Pyridin- und Chinolinsalze einer Chlorochrom(an)säure isoliert worden, in denen das Chrom 5wertig angenommen werden muſs. In verdünnten wässerigen Lösungen kann die entsprechende Säure nur eine ephemere Existenz haben, denn sie zerfällt sehr rasch in Chromisalz und Chromat. Dieser freiwillige Zerfall der mittleren Oxydationsstufe in eine höhere und niedrigere zeigt wieder, daſs in verdünnten wässerigen Lösungen $Cr(OH)_5$ leichter reduzierbar (d. h. ein stärkeres Oxydationsmittel) als $Cr(OH)_6$ und gleichzeitig leichter oxydierbar[2] (d. h. ein stärkeres Reduktionsmittel) als $Cr(OH)_3$ ist.

### 5. Kinetische Gründe für die stufenweise Reduktion der Chromsäure.

Die Reaktion zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff ist vom Standpunkt der Kinetik zuerst von R. de Lury,[3] später unabhängig von K. Seubert und J. Karstens[4] untersucht worden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist:

Nach De Lury $= K_1(J')(Cr_2O_7'')(H^{\cdot})^2 + K_2(J')^2(Cr_2O_7'')(H^{\cdot})^2$

„ Seubert und Karstens $= K_1(J')(Cr_2O_7'')(H^{\cdot})^2 + K_2(J')(Cr_2O_7'')(H^{\cdot})$.

Beiden Formulierungen ist gemeinsam das erste Glied, welches

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3784.

[2] Die von Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 127 beobachtete Beschleunigung der Reaktion $HBrO_3 + 6HJ \rightarrow HBr + 3J_2 + 3H_2O$ durch Chromat läſst sich auf diese Tatsache zurückführen, wie demnächst gezeigt werden wird.

[3] *Journ. phys. Chem.* 7 (1903), 239.

[4] *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 53.

sich nach BRAY[1] deuten läſst als bedingt durch die primäre Reaktion:

$$J' + Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} + 4H_2O \longrightarrow JO' + 2Cr(OH)_5.$$

Das zweite Glied wird gedeutet von:

BRAY $2J' + Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} + 3H_2O \rightarrow 2JO' + 2Cr(OH)_4$ (DE LURY),
SEUBERT $J' + Cr_2O_7'' + H^{\cdot} + 4H_2O \rightarrow HJO_2 + O'' + 2Cr(OH)_4$
(SEUBERT und KARSTENS).

In jedem Fall folgt aus den kinetischen Untersuchungen, daſs Chromsäure primär zu $Cr(OH)_5$ resp. $Cr(OH)_4$ reduziert wird und nicht etwa direkt zu $Cr(OH)_3$. Dies würde gegen das Schema I sprechen.

**6. Chemische Gründe für die stufenweise Reduktion der Chromsäure.**

Die kinetischen Untersuchungen ergaben, daſs Chromsäure von HJ scheinbar gleichzeitig sowohl zu $Cr(OH)_5$ als auch direkt zu $Cr(OH)_4$ reduziert wird. Auch bei den Induktionsversuchen (vgl. Tabelle 1, Seite 21) scheint die Reduktion bald bis $Cr(OH)_5$,[2] bald direkt bis $Cr(OH)_4$[3] zu gehen.

Es lassen sich nun schwerwiegende Wahrscheinlichkeitsgründe dafür beibringen, daſs auch die Reduktion zu $Cr(OH)_4$ stufenweise über $Cr(OH)_5$ erfolgt. Darauf weist vor allem die Gestalt der Kurve hin, welche die Abhängigkeit des Induktionsfaktors bei Vanadosalzen von dem Konzentrationsverhältnis $C_A : C_I$ darstellt. In Tab. 2 und Fig. 7 sind die Resultate der Versuche 26—34 dargestellt und zwar sind als Ordinaten die Induktionsfaktoren, als Abszissen das Verhältnis der KJ- zur $V^{\cdot\cdot}$-Konzentration in prozentischer (logarithmischer) Skala aufgetragen.

Tabelle 2.

| $C_{KI} : C_{VSO_4}$ = | 1.5 | 2.9 | 6.6 | 13.1 | 30.4 | 60.8 | 153.5 | 301 | 510 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (Logarithmus = | 0.18 | 0 46 | 0.82 | 1.12 | 1.48 | 1.78 | 1.19 | 2.48 | 2.71) |
| I.F. = | 1.22 | 1.43 | 1.47 | 1.51 | 1.61 | 1.68 | 1.87 | 1.96 | 1.99 |

Wie die punktierten Linien zeigen hat die Kurve zwei asymptotische Induktionsfaktoren und zwar 1.5 für kleine; 2.0 für groſse KJ-Konzentrationen.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **54** (1906), 463.
[2] Bei Fe, Ti, V.
[3] Bei U.

Der Wert 1.5 läfst sich ungezwungen so deuten, dafs $V(OH)_2$ primär zu $V(OH)_3$ oxydiert wird, wobei der Induktionsfaktor 0.5 (ähnlich wie bei Uranosalzen) auftritt. Es wird also hierbei eine Oxydationseinheit vom Induktor verbraucht und 0.5 auf den Acceptor

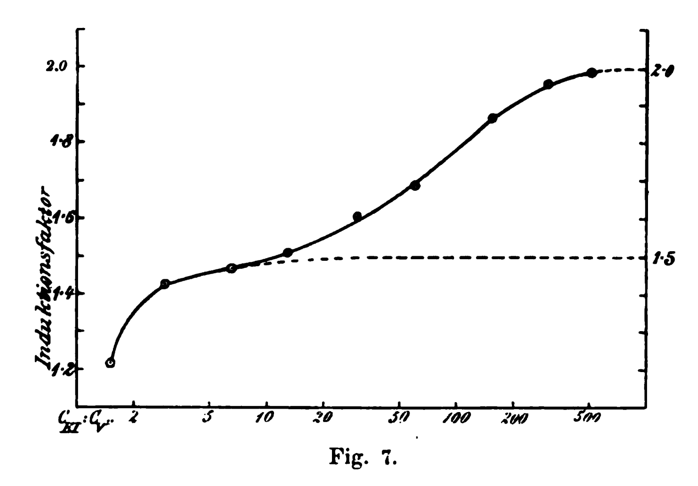



Fig. 7.

übertragen. Bei der Oxydation von $V(OH)_3$ zu $V(OH)_5$ werden weitere zwei Oxydationseinheiten vom Induktor verbraucht und $2 \times 2 = 4$ Oxydationseinheiten auf den Acceptor übertragen. (Versuche 22—25.)

In Summa werden also vom Induktor 3 Oxydationseinheiten verbraucht und 4.5 auf den Acceptor übertragen, so dafs der summarische Induktionsfaktor $4.5 : 3 = 1.5$ resultiert.

Im ersten Stadium $[V(OH)_2 \rightarrow V(OH)_3]$ ist offenbar die Reaktion zwischen dem Zwischenstoff $Cr(OH)_5$ und dem noch unverbrauchten $V(OH)_2$ so rasch, dafs das $Cr(OH)_5$ weiter reduziert wird. Die Reaktion macht dann offenbar erst bei $Cr(OH)_4$ einigermafsen halt, und erst dieser Stoff reagiert mit dem Acceptor. Dies entspricht dem Induktionsfaktor 0.5, der in unseren Versuchen bei kleinen KJ-Konzentrationen für den Übergang $V(OH)_2 \rightarrow V(OH)_3$, sowie in den Manchotschen Versuchen bei $U(OH)_4 \rightarrow U(OH)_6$ beobachtet wird.[1]

Erhöht man aber die Konzentration des Acceptors, so wird die Reaktion zwischen diesem und der aktiven Zwischenstufe $Cr(OH)_5$ immer mehr begünstigt und dementsprechend die unproduktive Reaktion zwischen $Cr(OH)_5$ und $V(OH)_2$ immer mehr in den Hinter-

[1] Auch bei Verwendung von Ferrosalzen als Induktoren scheinen 2 Induktionsfaktoren, nämlich 0.5 und 2, aufzutreten.

grund gedrängt. Der Induktionsfaktor steigt dementsprechend. Bei Vanadosalz gelang es ja uns tatsächlich den Induktionsfaktor fast bis zum Werte 2 hinaufzutreiben, d. h. das intermediäre $Cr(OH)_5$ fast ausschliefslich mit dem Acceptor KJ reagieren zu lassen.

Dafs auch bei Uranosalzen etwas Ähnliches vorliegt, zeigt Versuch 35. (Seite 27.) Durch Erhöhung der relativen Jodkaliumkonzentration steigt der Induktionsfaktor vom Manchotschen Werte 0.5—0.6 bereits auf 0.75 und würde vermutlich noch höher steigen, wenn sich bei der erforderlichen, sehr hohen Jodkaliumkonzentration überhaupt experimentell arbeiten liefse. Dafs auch in den Manchotschen Versuchen bei den gröfsten Jodkaliumkonzentrationen bereits ein deutliches Steigen über den theoretischen Wert hinaus zu beobachten war, ist auf Seite 15 dieser Abhandlung bereits besprochen.

Alle diese Überlegungen und die ihnen zugrunde liegenden Versuche lassen dies mithin lückenlos auf das einfache[1] Stufenschema der Chromsäurereduktion zurückführen:

$$Cr(OH)_6 + \text{Reduzens} \rightarrow Cr(OH)_5 \rightarrow Cr(OH)_4 \rightarrow Cr(OH)_3.$$

Hierbei sind die 5- und die 4wertige Oxydationsstufe des Chroms als tatsächlich intermediär bestehende Stoffe, nicht als Zustände gedacht. Soweit sich hier und in allen anderen Fällen hat feststellen lassen, ist der status nascendi resp. der status reagendi kein Zustand, sondern ein — wenn auch ephemerer und labiler — chemischer Stoff.[2]

Ein schwerwiegender Beweis für diese Auffassung kann erbracht werden, wenn gezeigt werden kann, dafs das erhöhte Oxydationsvermögen nicht blofs während der Oxydation des Induktors, sondern auch nachwirkend (nach Ablauf der Oxydation des Induktors) noch vorhanden ist.

Hierfür sprechen nun tatsächlich eine ganze Reihe von Beobachtungen. Die Nachwirkung in den Versuchen 3 bis 8 kann zwar nicht ohne weiteres herangezogen werden, denn sie könnte

---

[1] Eine primäre Addition des Reduktionsmittels an die Chromosäure ist durchaus möglich, aber vorläufig experimentell nicht erwiesen. Auch die Versuche Manchots können entgegen seiner Ansicht (l. c. IV) ohne primäre Addition erklärt werden.

[2] Vergl. hierzu Luther und Schilow l. c., S. 813. — Luther und Inglis, *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1903), 217 (Fufsnote).

ebenso von einer relativ langsamen Reaktion zwischen Vanadinsalz und Chromsäure herrühren.[1] Wohl aber spricht eine ganz regelmäſsig wiederkehrende Erscheinung für das Vorhandensein der gesuchten Nachwirkung. Wie die Versuche 26 bis 29 und insbesondere die Figg. 7 (26) bis 7 (29) zeigen, läuft die Induktion keineswegs momentan ab, in Versuch 26 z. B. nimmt die Jodmenge noch während 3 Minuten ständig zu. Diese Nachwirkung erweist sich aber als stark abhängig von der Jodkaliumkonzentration und zwar ist der Betrag der Nachwirkung um so kleiner, je gröſser die Jodkaliumkonzentration ist. Die Geschwindigkeit und der „Ablauf" der primären Reaktion zwischen Chromsäure und Vanadinsalz muſs nun jedenfalls ganz unabhängig von der Jodkaliumkonzentration sein. Die Abhängigkeit der Nachwirkung von der Jodkaliumkonzentration kann daher nur so erklärt werden, daſs das tatsächlich vorhandene $Cr(OH)_5$ mit konzentriertem Jodkalium viel rascher reagiert, als mit verdünntem.

Daſs auch bei der Weinlandschen Reaktion die Bilanz des 5 wertigen Chroms der Ausscheidung des Pyridinsalzes vorangeht, d. h. daſs in dem Chromsäure-Salzsäuregemenge 4 wertiges Chrom bereits präformiert vorhanden ist, geht aus der Vorschrift von Weinland und Friedrich, sowie noch deutlicher aus unseren Zeitversuchen 36, Seite 17, hervor.

### 7. Die Sechswertigkeit des Chroms in der Chromsäure und die Konstitution der Chromsäure.

Nach der neueren Auffassung Manchots wird bei der Reaktion zwischen Chromsäure und dem Induktor eine „Sauerstoffkette", die

[1] Leider fehlt es an einer raschen und einfachen analytischen Methode, um den „Ablauf" der Reaktion zwischen Vanadinsalz und Chromsäure im Reaktionsgemenge festzustellen. Es wurden deshalb einige Vorversuche ausgeführt, bei denen Ferrosalz als Induktor verwendet wurde und bei denen wir den „Ablauf" der primären Reaktion durch Ausbleiben der Blaufärbung mit Ferricyankalium feststellten. Die Konzentrationen waren so gewählt, daß etwa 1% der ursprünglichen Ferromenge noch eben vom Ferricyankalium angezeigt wurde und daß in 10 Sekunden etwa 99% des Ferrosalzes von der Chromsäure oxydiert wurden. Wenn man 15—150 Sekunden nach Vermischen der Chromsäure mit dem Ferrosulfat zu dem Gemenge die Jodkaliumlösung zusetzte, so trat stets noch eine geringe plötzliche Jodausscheidung ein. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chromsäure und Ferrosalz siehe auch C. Benson, *Journ. phys. Chem.* 7 (1903), 1.

in der Chromsäure präformiert vorhanden ist, auf den Induktor übertragen. Es „werden die 3 Äquivalente des Chroms *auf einmal* ausgelöst. Wenn also das Metalloxydul ein Äquivalent verbraucht, so folgen zwei Äquivalente von selbst nach (Aktivierungszahl 1 : 2), wenn es aber zwei verbraucht, so geht eins von selbst mit (Aktivierungszahl 2 : 1).“

Um diese Auffassung zum Ausdruck zu bringen, erteil MANCHOT[1] der Chromsäure die Formel:

$$\begin{matrix} HO & & & & O \\ & \searrow & Cr & \swarrow & | \\ HO & & & & O \end{matrix} \; .$$

Nach den obigen Ausführungen läſst sich diese Konstitutionsformel nicht mehr aufrechterhalten, denn sie bringt weder die stufenweise Reduktion der Chromsäure, noch die Existenz von Derivaten des 5wertigen Chroms (noch die Farbänderungen) genügend zum Ausdruck. Alle diese Tatsachen weisen umgekehrt darauf hin, daſs *Chromsäure tatsächlich ein Abkömmling des* **sechswertigen** *Chroms* ist.

Auch sonst sprechen keinerlei Gründe für die MANCHOTsche Konstitutionsformel. Nach dieser Formel soll der Chromsäure das 4wertige Chrom zugrunde liegen und zwar soll die Chromsäure ein basisches Hydroperoxydsalz[2] (—Antozonid[3]; —Holoxyd[3]; —Peroxydat[4]) des 4wertigen Chroms sein.

$$\begin{matrix} HO & & & & \boxed{OH\,H} & —O \\ & > & Cr & < & & | \\ HO & & & & \boxed{OH\,H} & —O \end{matrix} \; .$$

Indessen sprechen (ganz abgesehen von der stufenweisen Reduktion der Chromsäure) weder das Verhalten gegen Säuren resp. $KMnO_4$, noch irgendwelche Analogiegründe für diese Auffassung.

---

[1] l. c. IV.

[2] Analog dem Bariumsuperoxyd resp. den „Übersäuren“ (Überschwefelsäure, Übermolybdänsäure, Übertitansäure usw.).

[3] Vergl. über die Klassifikation der Oxyde und Peroxyde LUTHER und SCHILOW l. c. 810. Daselbst ist der später von MANCHOT (l. c. IV und VI) geforderten Berücksichtigung der „Sauerstoffverkettung“ sowie der „Isomerie der Superoxyde“ bereits weitgehend Rechnung getragen.

[4] v. ANTROPOFF, *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 589.

Die Annahme der Sechswertigkeit des Chroms in der Chromsäure stützt sich daher wohl nicht „allein auf die Analogiebeziehungen des periodischen Systems".

## Zusammenfassung.

Es wurden eine Reihe von Induktionserscheinungen bei der Reduktion von Chromsäure beschrieben, wobei quantitativ insbesondere die Aktivierung der Chromsäure durch Vanadinsalze untersucht wurde.

Die Aktivierung läfst sich in diesem Fall am besten nach dem Lutherschen Schema — Primärreduktion der Chromsäure durch den Induktor zu einer aktiven Zwischenstufe — erklären.

Chromsäure wird zu Chromisalz stufenweise über die 5 wertige und dann 4 wertige Stufe reduziert nach dem Schema:

$$Cr(OH)_6 + \text{Reduzens} \rightarrow Cr(OH)_5 \rightarrow Cr(OH)_4 \rightarrow Cr(OH)_3.$$

Vanadosalze werden primär zu Vanadisalzen oxydiert.

Chromsäure ist ein Derivat des sechswertigen Chroms. Die Manchotsche Konstitutionsformel ist daher unhaltbar.

*Leipzig, Physikalisch-chem. Institut der Universität, März 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1907.

# Das Hydrogel von $Cr_2O_3$, $CrO_3$.

Von

P. A. Meerburg.

## Einleitung.

Wenn eine reine, schwefelsäurefreie, wässerige $CrO_3$-Lösung mit einer KJ-Lösung versetzt wird, färbt sich das Gemisch nach und nach dunkler und es scheidet sich nach einiger Zeit eine tiefbraune Substanz ab. Ich habe die Untersuchung dieser Verbindung unternommen und für die Zusammensetzung gefunden: $Cr_2O_3$, $CrO_3$, n $H_2O$. Die Bildung dieser Verbindung ist ganz einfach: Die Chromsäure setzt die Jodwasserstoffsäure aus Jodkalium in Freiheit und HJ wird unter Jodabscheidung oxydiert, was die dunkle Farbe veranlafst. Das Reaktionsprodukt $Cr_2O_3$ verbindet sich mit der in Überschufs anwesenden Chromsäure (Anhydrit) und die Verbindung setzt sich allmählich aus der Lösung ab.

## Historisches.

In der Literatur habe ich keine Beschreibung obengenannter Einwirkung finden können.[1] Viele Verbindungen zwischen $Cr_2O_3$ und $CrO_3$, wasserhaltig oder wasserfrei, auch das $Cr_2O_3.CrO_3$ sind angegeben; die Beschreibungen stimmen jedoch darin überein, dafs diese Verbindung $Cr_2O_3.CrO_3$ sehr schwer rein zu erhalten ist, von Wasser sehr leicht zersetzt und ihre Analyse unsichere Ergebnisse gegeben hat.

Vauquelin[2] hat diese Verbindung zum ersten Male bereitet und beschrieben. Die wichtigsten Bildungsweisen sind die folgenden:

---

[1] Richter, *Zeitschr. analyt. Chem.* 21 (1882), 368, erwähnt, dafs aus $K_2Cr_2O_7$ und KJ eine braune Substanz der Zusammensetzung $CrO_2$ sich bilden kann.

[2] *Ann. Chem.* 70 (1809), 85.

Bensch,[1] Eliot und Storer[2] versetzten eine wässerige Chromsalz- (oder Chromalaun-) Lösung mit einer Lösung von Kaliumchromat im molekularen Verhältnis von 1:5. Nach Eliot und Storer hat die Einwirkung gemäſs der Gleichung:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 5K_2CrO_4 = 3K_2SO_4 + 2K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3.CrO_3$$

statt. Nach meiner Erfahrung kann man dieses sofort gebildete Produkt nicht mit Wasser auswaschen und läſst es sich nicht rein darstellen.

Schweitzer[3] führt das Gas NO durch eine wässerige Lösung von $K_2Cr_2O_7$; nach einiger Zeit scheidet sich die Verbindung ab:

$$2K_2Cr_2O_7 + 2NO = 2KNO_3 + K_2CrO_4 + Cr_2O_3.CrO_3.$$

Angegeben wird, daſs es sich leicht rein darstellen läſst und bei 250° getrocknet wasserfrei, jedoch sehr hygroskopisch ist. Hintz[4] nennt diese letztere Darstellung „eine vorzügliche“ und sagt, daſs die Bestimmungen von Schweitzer sehr gut sind. Kopp[5] bereitete ein unreines Produkt aus Lösungen von $Na_2S_2O_3$ und $K_2Cr_2O_7$:

$$2K_2Cr_2O_7 + Na_2S_2O_3 = K_2CrO_4 + K_2SO_3 + Na_2SO_4 + Cr_2O_3.CrO_3.$$

Schiff[6] erhitzte in einer Porzellanschale gleiche Mengen $K_2Cr_2O_7$ und Oxalsäure mit konzentrierter Salpetersäure zu einem Brei. Hintz[7] konnte auf diese Weise keine Verbindung dieser Art bekommen, nach Schiff,[8] weil er nicht genau nach seinen Vorschriften gearbeitet hat. Nicht nur allein aus Alkalichromaten, sondern auch aus Chromsäure hat man versucht durch Reduktion die Verbindung zu bekommen. Vogel[9] stellte $CrO_3$-Lösungen mit Alkohol gemischt dem Lichte aus und reinigte das abgesetzte Produkt mit verdünnter Kaliumbichromatlösung (weil es darin unlöslich ist). Bei 100° getrocknet fand er für die Zusammensetzung: $Cr_2O_3.CrO_3.3H_2O$. Auch hat man versucht, durch eine teilweise Oxydation des Chrom-

[1] *Pogg. Ann.* 55 (1842), 98.
[2] *Proc. Amer. Acad. Arts Sc.* **5** (1862), 192.
[3] *Journ. prakt. Chem.* **39** (1846), 269.
[4] *Lieb. Ann.* **169** (1873), 371.
[5] *Chem. News* **11** (1864), 16.
[6] *Lieb. Ann.* **120** (1861), 207.
[7] l. c.
[8] *Lieb. Ann.* **171** (1874), 116.
[9] *Journ. prakt. Chem.* 77 (1859), 482.

oxyds diese Verbindung zu erhalten. KRÜGER[1] hat z. B. das $Cr_2O_3$ während längerer Zeit an der Luft erhitzt und meinte das $Cr_2O_3.CrO_3$ auf diese Weise bekommen zu können; ELIOT und STORER[2] haben diese Versuche wiederholt, doch ohne Resultat: nur eine kleine Menge Perchromsäure scheint sich zu bilden.

Endlich erwähne ich noch, dafs vielfach die Einwirkung von Salpetersäure auf Chrom oder Chromoxyd studiert worden ist, z. B. von VAUQUELIN, BERZELIUS, DÖBEREINER, THOMSEN u. ELIOT und STORER.[3] Man meinte, auf diese Weise das Chromoxyd, die Chromsäure oder eine Verbindung dieser Oxyde bekommen zu können, doch ohne Ergebnis. Nur ein Gemisch dieser Oxyde in wechselnden Verhältnissen von Temperatur und Erhitzungsdauer abhängig, wurde erhalten.

In neuerer Zeit haben MANCHOT und KRAUSE[4] die Versuche von KRÜGER wiederholt. Das Chromoxyd wurde in ein langhalsiges Kölbchen gebracht, welches man unter beständigem Einleiten von Sauerstoff oder Luft im Luftbade mehrere Stunden bei möglichst konstanter Temperatur (320° oder 340°) mit Hilfe eines Motores rotieren liefs. Von diesen Präparaten wurden Analysen in der Weise ausgeführt, dafs man die Substanz im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknete; dann den Wassergehalt durch Glühen und Auffangen im Chlorcalciumrohr und gleichzeitig Sauerstoff und Wasser durch Glühdifferenz bestimmte. Aus ihren Analysen kommen sie zu dem Schlufs, dafs sich ein wasserhaltiges Peroxyd: $CrO_3$ aus dem kolloidalen $Cr_2O_3$ und Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 320° und 340° bildet. Auch ist nach ihnen dieses sehr beständige $CrO_2$ nicht identisch mit dem Peroxyd, welches als Primärprodukt der Autoxydation des Chromoxyduls[5] anzunehmen ist. Ersterem schreiben sie die Strukturformel $Cr\!\!<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$, letzterem die Formel: $O{=}Cr.O.O.Cr{=}O$ zu.

**Eigene Untersuchungen.**

Zur Feststellung der Natur der Verbindung, welche aus wässerigen KJ- und $CrO_3$-Lösungen gebildet wird, habe ich einige Ver-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **32** (1844), 383; *Pogg. Ann.* **61**, 219. 406.
[2] l. c.
[3] l. c.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3512.
[5] MANCHOT und GLASER, *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 431. — MANCHOT und WILHELM, *Ann. Chem.* **325** (1902), 126.

suche angestellt. Zuerst verweise ich darauf, dafs bei dieser Einwirkung die Umstände, unter welchen die Komponente $CrO_3$ und $Cr_2O_3$ sich verbinden, sehr eigentümlich sind.

Jeder Molekel $Cr_2O_3$, welcher bei der Reduktion der Chromsäure entsteht, ist in der Lage, sich sogleich mit einem Mol. $CrO_3$ zu $Cr_2O_3.CrO_3$ zu verbinden. Man mufs annehmen, dafs diese Verbindung einige Zeit als Sol in Lösung bleibt und nach und nach koaguliert wird. Wenn man nämlich die Jodabscheidung bestimmt, bemerkt man, dafs diese schon lange praktisch zu Ende ist, bevor die Verbindung anfängt sich abzusetzen. Ich fand:

Tabelle 1.

A) 1.001 g $CrO_3$, 9.96 g KJ gelöst in 100 ccm $H_2O$.
Jodabscheidung nach:

| Zeit | | Lösung | | Thiosulfat (±0.2 N.) |
|---|---|---|---|---|
| 0 Min.[1] | 10 ccm der Lösung: | | 4.5 ccm Thiosulfat (±0.2 N.) | |
| 7 „ | 10 „ „ „ | | 7.0 „ „ | |
| 17 „ | 10 „ „ „ | | 7.3 „ „ | |
| 27 „ | 10 „ „ „ | | 7.4 „ „ | |
| 1 Std. 27 „ | 10 „ „ „ | | 7.4 „ „ | |
| 3 „ 27 „ | 10 „ „ „ | | 7.4 „ „ | |

B) 1.001 g $CrO_3$, 9.96 g KJ gelöst in 1000 ccm $H_2O$.
Jodabscheidung nach:

| Zeit | Lösung | Thiosulfat |
|---|---|---|
| 0 Min.[1] | 50 ccm der Lösung: | 0.45 ccm Thiosulfat (±0.2 N) |
| 5 „ | 50 „ „ „ | 0.95 „ „ |
| 15 „ | 50 „ „ „ | 1.47 „ „ |
| 25 „ | 50 „ „ „ | 1.78 „ „ |
| 1 Std. 15 „ | 50 „ „ „ | 2.20 „ „ |
| 2 „ 30 „ | 50 „ „ „ | 2.45 „ „ |
| 5 „ 30 „ | 50 „ „ „ | 2.60 „ „ |
| 29 „ 30 „ | 50 „ „ „ | 3.40 „ „ |
| 48 „ 30 „ | 50 „ „ „ | 7.10 „ „ |

Im Falle A fing die Absetzung der Verbindung nach 12 Stunden, im Falle B nach einigen Tagen an.

Die Zusammensetzung der abgesetzten Verbindung wurde auf verschiedene Weise bestimmt. Um das Verhältnis des Chromoxyds zu $CrO_3$ zu bestimmen, gefiel mir am besten die folgende Methode. Der gebildete Niederschlag wurde durch Dekantieren mit destilliertem Wasser gereinigt; wäscht man schnell aus, so wird der Verbindung kein $CrO_3$ entzogen und ist bei der vierten Dekantation das Waschwasser vollkommen farblos. Das Waschwasser wurde filtriert und

[1] Dieser Punkt, als Anfangspunkt der Bestimmungen gewählt, war ±5 Min. nach dem Mischen der Lösungen.

der Niederschlag auf dem Filter und im Becherglase in verdünnter Schwefelsäure gelöst; dann wurde nach KJ-Zufügung die abgeschiedene Menge Jod, also die Menge $CrO_3$, mit titriertem Thiosulfat bestimmt; endlich wurde in der Hitze das gesamte Chromoxyd mit $NH_3$ niedergeschlagen und bestimmt; eine einfache Berechnung gibt das Verhältnis zwischen $CrO_3$ und $Cr_2O_3$.

So wurde gefunden:

Tabelle 2.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0.8602 mg-Mol. | $CrO_3$ | oder | $Cr_2O_3 \cdot 1.008\ CrO_3$. |
| 0.8537 „ | $Cr_2O_3$ | | |
| 0.92845 „ | $CrO_3$ | „ | $Cr_2O_3 \cdot 1.001\ CrO_3$ |
| 0.92736 „ | $Cr_2O_3$ | | |
| 1.0540 „ | $CrO_3$ | „ | $Cr_2O_3 \cdot 0.972\ CrO_3$ |
| 1.0840 „ | $Cr_2O_3$ | | |
| 1.1058 „ | $CrO_3$ | „ | $Cr_2O_3 \cdot 0.974\ CrO_3$ |
| 1.1343 „ | $Cr_2O_3$ | | |

Aus diesen Bestimmungen folgt, dafs in der Verbindung ein äquimolekuläres Verhältnis zwischen $CrO_3$ und $Cr_2O_3$ vorliegt. Der $H_2O$-Gehalt wurde wie folgt bestimmt. Ein Teil der Verbindung wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter bei 100° getrocknet, gewogen und in einem Platintiegel verbrannt. Der O-Verlust (aus dem $CrO_3$, das in $Cr_2O_3$ übergeht) und der Wasserverlust wurden aus dem gesamten hinterbleibenden $Cr_2O_3$ wie folgt berechnet. Man kann aus diesem $Cr_2O_3$ berechnen, aus wieviel $Cr_2O_3$, $CrO_3$ es gebildet ist und ebenso wieviel O diese Quantität $Cr_2O_3$, $CrO_3$ verliert bei Verbrennung. Zieht man diese berechnete Menge O vom ganzen gefundenen Glühverlust ab, dann bekommt man den $H_2O$-Verlust. Also findet man den Wassergehalt der Verbindung bei 100°. In zwei Bestimmungen wurde gefunden: 2.96 und 3.02 Mol. $H_2O$ auf 1 Mol. $Cr_2O_3.CrO_3$. Diese Wasserbestimmungen sind nur gültig für die frisch bereitete und getrocknete Substanz. Siehe für länger getrocknete Substanzen die genaueren Bestimmungen in Tabelle 5. Die Reaktionsgleichung der Einwirkung des $CrO_3$ auf KJ-Lösung habe ich versucht zu bestimmen. Dazu wurden bestimmte Mengen $CrO_3$, KJ und $H_2O$ zusammengebracht und nach der Einwirkung das abgeschiedene Jod, die Menge der Verbindung $Cr_2O_3CrO_3$ und die in der Lösung bleibende Chromsäure bestimmt. Befriedigende Ergebnisse habe ich bei diesen Bestimmungen nicht erhalten können; am wahrscheinlichsten verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$9CrO_3 + 6KJ = 6J + 3K_2Cr_2O_7 + Cr_2O_3.CrO_3.$$

Das bereitete Produkt $Cr_2O_3.CrO_3$ enthielt an der feuchten Luft bei Zimmertemperatur 8.13 Mol. $H_2O$ und sie verlor in zehn Tagen über Schwefelsäure soviel Wasser, dafs die Zusammensetzung $Cr_2O_3.CrO_3.4.46H_2O$ war.

Man kann sich also fragen: Liegt bei dieser oder bei der bei 100° getrockneten Verbindung ein bestimmtes chemisches Hydrat vor, oder ist dieser Wassergehalt bei dieser Temperatur ein zufälliger und hat man es mit einer kolloidalen Verbindung der zwei Komponenten: $Cr_2O_3.CrO_3$ and $H_2O$ zu tun. Im letzten Falle ist es keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen und mit bestimmter Dampfspannung, sondern eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung kontinuierlich von verschiedenen Faktoren abhängig ist. In einer Reihe[1] von ausführlichen Untersuchungen hat VAN BEMMELEN gezeigt, dafs die Zusammensetzung der Absorptionsverbindung kontinuierlich abhängig ist von der Temperatur, von der Konzentration der Gasphase (also hier von der Wasserdampfspannung), vom Molarbau der kolloidalen Stoffe, welche wieder von der Bereitung, dem Alter usw. abhängig ist. Ausführlich wurde z. B. beim Hydrogel von $SiO_2$, von $Fe_2O_3$ und $SnO_2$ der Gang der Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung erforscht und viele Eigentümlichkeiten (Umschlagspunkt, Hysteresis, das Entstehen von Hohlräumen in Gelen, Reversibilität und Irreversibilität usw.) gefunden.

Das Hydrogel von $Cr_2O_3.CrO_3$ hat, was den Wassergehalt anbetrifft, den allgemeinen Charakter der Absorptionsverbindungen, wie ich mit den folgenden Bestimmungen zeigen will.

In einem Teil der von mir frisch bereiteten an der Luft getrockneten Substanz wurde der Wassergehalt 8.13 Mol. $H_2O$ auf 1 Mol. $Cr_2O_3.CrO_3$ gefunden; dann wurden einige Teile dieser Verbindung mit demselben Wassergehalte auf Uhrgläschen in dünnen Schichten ausgebreitet und bei Zimmertemperatur ($\pm 15°$) verschiedenen Dampfdrucken ausgesetzt. Die Uhrgläschen wurden nämlich gebracht in abgeschlossene Räume über Schwefelsäure verschiedener Verdünnung, also mit verschiedener Wasserdampfspannung, und die Wasserauf- oder Abnahme der Verbindung bestimmt. Herr

[1] Die Absorption. *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 283; **18** (1898), 14. 98; **20** (1899), 185; **23** (1900), 111. 321; **30** (1902), 265; **36** (1903), 380; **49** (1906), 125.

van Bemmelen war so freundlich, diese Entwässerung und Wiederwässerung für mich zu bestimmen; hierfür sage ich ihm Dank.

Gefunden wurde:

Tabelle 3.

| Nr. | Dampfspannung in mm | Zusammensetzung | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| 1 | 11.9 | $Cr_2O_3.CrO_3$ 8.50 $H_2O$ | |
| 2 | 9 | „ 8.13 „ | an der gewöhnlichen Zimmerluft bei Zimmertemperatur |
| 3 | 6.2 | „ 7.70 „ | nach 1 Mon. (bleibt abnehmen) |
| 4 | 4.3 | „ 7.40 „ | |
| 5 | 1.9 | „ 5.90 „ | „ 2 „ „ „ |
| 6 | 0.0 | „ 3.80 „ | „ 1 „ „ „ |
| 7 | 0.0 | „ 3.50 „ | „ 2½ „ „ „ |

In keinem Fall hat sich also selbst nach längerer Zeit Gleichgewicht zwischen dem absorbierten Wasser und dem Wasserdampf eingestellt; die Wasserabgabe fand nur sehr langsam statt. Einige wurden nach der Entwässerung einem Dampfdruck von 12 mm[1] ausgesetzt und die Wasseraufnahme (Wiederwässerung) bestimmt. (Siehe folgende Tabelle.)

Tabelle 4.

| | Ursprünglicher Wassergehalt | Wiederwässerung bei 12 mm nach einigen Tagen |
|---|---|---|
| Nr. 2 aus der Tabelle 3 | 8.13 Mol $H_2O$ | 8.5 Mol $H_2O$ |
| „ 3 „ „ „ | 7.70 „ „ | 7.90 „ „ |
| „ 5 „ „ „ | 5.90 „ „ | 6.49 „ „ |
| „ 7 „ „ „ | 3.50 „ „ | 4.70 „ „ |

Aus diesen zwei Tabellen sieht man, dafs das Hydrogel sich sehr langsam modifiziert, dafs sein Absorptionsvermögen für das Wasser nicht umkehrbar abgeschwächt wird, denn bei den Bestimmungen der Tabelle 5 wurde bei der Wiederwässerung unter höherem Dampfdruck Gleichgewicht schon nach einigen Tagen erhalten und der Wassergehalt änderte sich dann in 1½ Monat nicht.

Wie bekannt, zeigen die meisten irreversiblen kolloidalen Substanzen dasselbe. Die Hydrogele, welche einen Umschlagspunkt besitzen, sind reversibel von diesem Punkte an, wie bei den Hydrogelen von $SiO_2$, $Fe_2O_3$ und CuO konstatiert ist.

[1] 10 % $H_2SO_4$ und 90 % $H_2O$.

Zum Schlufs ist die Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Temperatur bestimmt. In der Tabelle 5 sind diese Bestimmungen gegeben. Bei einigen Bestimmungen ist nach der Erhitzung das Absorptionsvermögen für Wasser bei Zimmertemperatur bestimmt. Zwischen Klammern ist angegeben, wieviel der Wassergehalt steigt, wenn die erhitzte Verbindung einer Dampfspannung von 12 mm ausgesetzt wird.

Tabelle 5.

$Cr_2O_3.CrO_3$ 7.70 $H_2O$ bei 6.2 mm Dampfspannung (Nr. 3 der Tabelle 3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Erhitzt | 3 | Stdn. | auf 70° | Wassergeh. → | 3.7[5] |
| „ | 2 | „ | „ 80° | „ | 3.6[6] (Wiederwäss. bei 11.9 mm → 4.10) |
| „ | 1 | „ | „ 96° | „ | 3.1[0] |
| „ | 2 | „ | „ 100° | „ | 3.1[0] |
| „ | 1 | „ | „ 104° | „ | 3.0[0] |
| „ | 2 | „ | „ 110° | „ | 2.9 |

$Cr_2O_3.CrO_3$ 5.90 $H_2O$ bei 1.9 mm Dampfspannung (Nr. 5 der Tabelle 3) (nach 8 Tagen); $Cr_2O_3.CrO_3$ 4.00 $H_2O$ bei 0 mm Dampfsp. (Wiederw. → 5.0)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Erhitzt | 2 | Std. | auf 75° | Wassergeh. → | 3.7 | |
| „ | einige | „ | „ 100° | „ | 3.0[5] | (Wiederwässerung → 4.1) |
| „ | 1/4 | „ | „ 130° | „ | 2.8 | |
| „ | 1 | „ | „ 120° | „ | 2.4[5] | ( „ → 2.8) |
| „ | 4 | „ | „ 120° | „ | 2.3[7] | ( „ → 2.7[5]) |
| „ | 4 | „ | „ 130° | „ | 2.2[5] | ( „ → 2.5[0]) |
| „ | 8 | „ | „ 130° | „ | 2.2[8] | ( „ → 2.3[9]) |

$Cr_2O_3.CrO_3$ 3.5 $H_2O$ bei 0 mm Dampfsp. (Nr. 7 der Tabelle 3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Erhitzt | 3 | Std. | auf 100° | Wassergehalt | 3.0[8] |
| „ | 2 | „ | „ 130° | „ | 2.5[9] |
| „ | 4 | „ | „ 130° | „ | 2.4[7] (Wiederwässerung → 2.9) |

Sehr deutlich tritt aus dieser Tabelle die Abhängigkeit des Gehalts des absorbierten Wassers mit der Temperatur hervor; auch die Zufälligkeit, dafs die Verbindung bei ± 100° drei Mol. $H_2O$ besitzt. Nach Schweitzer[1] ist sie bei ± 250° wasserfrei und in diesem Zustande sehr hygroskopisch; d. h. sie hat noch Absorptionsvermögen.

Das Hydrogel wird in der Kälte sehr schwer von Wasser zersetzt, und sehr rasch von verdünnter Schwefelsäure und von Alkalien gelöst. Das bei 100° getrocknete Hydrogel wird von verdünnten Säuren und Alkalien sehr langsam angegriffen. Ihre Eigenschaften modifizieren sich also allmählich, wie es bei allen kolloidalen Sub-

[1] *Journ. prakt. Chem.* 39, 269.

stanzen der Fall ist; besonders sind sie abhängig von der Bildungsweise und Vorgeschichte usw. Bereitet man das Hydrogel bei höheren Temperaturen, wie Manchot und Krause getan haben, dann wird es andere Eigenschaften zeigen. Die Eigenschaften werden von letztgenannten Autoren wie folgt beschrieben. „Das $CrO_2$ ist ein leichtes sehr hygroskopisches Pulver von schwarzer Farbe; es wird von konzentrierter Salpetersäure in der Wärme gelöst, in der Kälte erfolgt dies bei längerem Stehen. Die reine Substanz gibt an kaltes Wasser keine Chromsäure ab, erst beim Erwärmen mit Alkalien tritt sehr langsam Chromatbildung ein, die auf gleichzeitiger Oxydation und Reduktion beruht.“ Mit den von mir beschriebenen Eigenschaften stimmt ihre Beschreibung also überein und man darf sich fragen: Sind diese Produkte nicht identisch?

Mit der Bildungsweise — aus $CrO_3$- und KJ-Lösung — und mit der Weise worauf die Bestimmung des Chromoxyds und der Chromsäure möglich war, meine ich, dafs die Formel: $Cr_2O_3.CrO_3$ mehr in Einklang ist als mit der Formel $CrO_2$, welche von Manchot und Krause angegeben ist.

Die mitgeteilten Bestimmungen zusammenfassend, komme ich zu den folgenden Ergebnissen.

Das Einwirkungsprodukt einer $CrO_3$- und KJ-Lösung ist eine Absorptionsverbindung von $Cr_2O_3.CrO_3$ mit $H_2O$. Diese Absorptionsverbindung zeigt die Eigenschaften der amorphen, speziell der kolloidalen Substanzen.

Die Entwässerung bei verschiedenen Wasserdampfdrucken führt, selbst nicht nach zwei Monaten, zu einem Gleichgewichts-Zustand (siehe Tabelle 3); sie wird nach und nach modifiziert, wobei das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird. Das verlorene Wasser wird nämlich nicht wieder aufgenommen, wenn sie demselben Dampfdruck als vorher ausgesetzt wird (siehe Tabelle 4). Über Schwefelsäure (Dampfdruck 0 mm) bei Zimmertemperatur ist die absorbierte Wassermenge gröfser als bei Erhitzung auf 100°. Bei Erhitzung auf höhere Temperaturen findet ein kontinuierlicher Wasserverlust (siehe Tabelle 5) statt. Nach jeder Erhitzung auf eine höhere Temperatur ist das Absorptionsvermögen abgeschwächt (s. Tabelle 5). In der Nähe von 100° hat es $\pm$ 3 Mol. $H_2O$, aber der Gang der Entwässerung zeigt, dafs diese einfache Zahl nur eine zufällige ist.

*Utrecht, Februar 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1907.

# Zur Komplexbildung in Molybdänsäurelösungen.

Von

Hermann Grossmann.

Aus Leitfähigkeitsmessungen von Gemischen isohydrischer Lösungen von gelber Molybdänsäure mit anorganischen und organischen Säuren haben Rimbach und Neizert[1] eine Reihe von Schlüssen gezogen, denen ich auf Grund eigener Untersuchungen, welche diesen Forschern anscheinend unbekannt geblieben sind, besonders bezüglich der Hauptfrage nicht zustimmen kann, ob nämlich stets in denjenigen Fällen, wo die Leitfähigkeit der gemischten Lösungen geringer war als die theoretische, die Nichtexistenz einer Komplexverbindung zwischen Molybdänsäure und Säuren wie Oxal-, Bor- und Jodsäure anzunehmen sei. Aus meiner früheren Arbeit mit H. Krämer[2] über die Einwirkung organischer Säuren auf die Leitfähigkeit der gelben Molybdänsäure ging ebenfalls hervor, dafs Oxysäuren wie Wein-, Äpfel- und Citronensäure sich mit Molybdänsäure zu vorzüglich leitenden Komplexverbindungen vereinigen, während die hydroxylfreien Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Oxalsäure eine Verminderung der Leitfähigkeit gegenüber der für die Mischung erwarteten zeigten. Scheinbar spricht nun dieses Resultat für die Ansicht von Rimbach und Neizert, dafs bei Abwesenheit von Hydroxylgruppen die Bildung von komplexen Verbindungen der Molybdänsäure mit organischen Verbindungen in verdünnter, wässeriger Lösung nicht stattfindet, dafs der Rückgang der Leitfähigkeit vielmehr, wie bei den isohydrischen Säurelösungen auf eine durch den Zusatz der zweiten Säure hervorgerufene Vermehrung der Ionenreibung zurückzuführen sei. Es erscheint mir aber aus folgenden Gründen nicht als zulässig, den Leitfähig-

[1] *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 379.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1606.

keitsrückgang bei diesen beiden Säuren auf die gleichen Ursachen zurückzuführen, denn das Verhalten beider Säuren und ihrer Salze, schon in rein chemischer Hinsicht, spricht dagegen. Wie die allerdings nur qualitativ ausgeführten Untersuchungen von A. Rosenheim[1] gezeigt haben, ist die Löslichkeit der Molybdänsäure (der gelben sowohl wie der sogenannten unlöslichen) in Oxalsäure sehr beträchtlich, in Bernsteinsäure dagegen nur sehr gering, ferner zeigen die komplexen Salze der Molybdän-, Oxal-, Äpfel- und Weinsäure in Lösung ein ganz analoges Verhalten.[2] Auch die gleichen Bildungsweisen dieser Verbindungen gegenüber der Nichtexistenzfähigkeit entsprechender Molybdänsuccinate stützen die Ansicht, daſs wenigstens in den Salzen dieser Säuren eine Anlagerung des Molybdänsäurestes an der Karboxyl- und nicht an der alkoholischen Hydroxylgruppe erfolge. Damit ist natürlich noch nicht entschieden, ob nicht bei den freien Oxysäuren der Molybdänylrest an der alkoholischen Hydroxylgruppe eintreten kann. Die Untersuchungen von Rimbach und Neizert bieten ja für eine derartige Auffassung eine starke Stütze. Da die Salze der Molybdänoxalsäure in Lösung aber ein durchaus normales Verhalten und erst bei starker Verdünnung in stärkerer Masse hydrolytisch gespalten werden, so erscheint es höchst unwahrscheinlich, daſs die freie komplexe Säure selbst in verdünnter Lösung so gut wie vollständig in die Komponenten gespalten sei, daſs also tatsächlich die freie Oxalmolybdänsäure[3] nur ein Produkt des Krystallisationsproduktes wäre und allenfalls nur in konzentrierter Lösung bestände. Gegen diese aus der Leitfähigkeitsverminderung allein abgeleitete Auffassung würde vor allem sprechen, wenn das Ion der Oxalmolybdänsäure eine erheblich geringere Wanderungsgeschwindigkeit besäſse als das Ion der Oxalsäure. Dies trifft aber tatsächlich zu. Nach den Messungen von Krämer an den Natriumsalzen betrug $\lambda_\infty$ : bei 25° für das Oxalation $\frac{1}{2} C_2O_4''$ 77.9, für das Molybdänoxalation nur 65.1, d. h. 16.4 % weniger, während die Depression bei den Tartraten 6.7 % und bei den Malaten nur 4.6 % betrug. Dieses Ergebnis spricht doch sehr für die mögliche Existenz gewisser Mengen der nicht hydrolytisch gespaltenen Molybdänoxalsäure auch in verdünnten Lösungen, wenn es auch natürlich unmöglich ist genau anzugeben,

[1] *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 355 ff.
[2] *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 43—60.
[3] Péchard, *Compt. rend.* 108 (1889), 1052. — Rosenheim und Bertheim, *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 436.

wieviel von der Komplexsäure nicht und wieviel hydrolytisch gespalten ist. Jedenfalls erscheint es mit Berücksichtigung aller dieser Argumente auch prinzipiell nicht zulässig, aus den Leitfähigkeitsmessungen allein die Existenz der Molybdänoxalsäure in verdünnten Lösungen a limine zu bestreiten.[1] Bezüglich der Jodsäure, die ebenfalls in einem isohydrischen Gemisch eine geringe(re?) Leitfähigkeit als die theoretische aufweist, wird von Rimbach und Neizert angenommen, dafs die Existenz komplexer Verbindungen mit Molybdänsäure bisher auf anderem Wege nicht nachgewiesen worden sei. Die physikalischen Untersuchungen der Molybdänjodsäure von Th. A. Maas[2] haben jedoch ergeben, dafs die Molybdänjodsäure eine komplexe Säure ist, deren Avidität zwischen der Jodsäure (als dem stärker sauren Bestandteil) und der schwächeren Molybdänsäure liegt. Auch die Jodsäure löst Molybdänsäure leicht auf und bildet eine grofse Reihe von gut charakterisierten unzweifelhaft komplexen Salzen verschiedener Reihen,[3] deren Komplexität auch durch die physikalischen Untersuchungen von Rosenheim und Liebknecht[4] aufser allem Zweifel steht.

Die Löslichkeit von Molybdänsäure in Borsäurelösung erscheint ebenfalls, trotzdem bisher die Existenz von komplexen Boromolybdaten in festem Zustande nicht sicher nachgewiesen ist, für die Annahme zu sprechen, dafs trotz der gefundenen Leitfähigkeitsverminderung in der Lösung der gemischten freien Säuren in gewissen Mengen eine bisher noch unbekannte Bormolybdänsäure vorhanden ist.

Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dafs überhaupt die Verwendung von Molybdänsäure zur Entscheidung der Frage, ob gemischte Lösungen dieser Säure mit anderen freien Säuren Komplexverbindungen enthalten, nicht sehr zweckmäfsig erscheint. Die nach Ostwald berechnete konstante $K$ für die Stärke der Säure, nimmt nämlich in ganz anormaler Weise mit steigender Verdünnung ab, auch haben die kryoskopischen Mole-

---

[1] Die ausführliche Untersuchung von Th. A. Maass, Dissertation Basel 1901, läfst die Frage unentschieden.

[2] Studien über die Beständigkeit komplexer Anionen, Dissertation Basel 1901, S. 71.

[3] Blomstrand, *Journ. prakt. Chem.* **50**, 305. — Chrétien, *Ann. chim. phys.* [7] **15**, 358 ff. — Rosenheim und Liebknecht, *Ann. Chem.* **308**, 40. — Vergl. auch Maass, l. c. S. 38 ff.

[4] *Ann. Chem.* **308** (1899), 40.

kulargewichtsbestimmungen von ROSENHEIM und BERTHEIM[1] ergeben, dafs in der Lösung der gelben Molybdänsäure wahrscheinlich eine durch Zusammentritt mehrerer Moleküle $H_2MoO_4$ unter Wasserabspaltung entstandene hochmolekulare Säure etwa $H_2Mo_8O_{25}$ enthalten sei. Man hat aber bisher keine Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, inwiefern die zweite Säure auf das Gleichgewicht $H_2MoO_4 \rightleftarrows H_2Mo_8O_{25}$ einwirkt. Da aber infolge dieser Umstände das Problem als ein höchst kompliziertes erscheint, so wird man aus Leitfähigkeitsbestimmungen (selbst mit isohydrischen Lösungen) allein in denjenigen Fällen mit Sicherheit auf die Existenz von Komplexverbindungen in Lösungen schliefsen können, wenn die Leitfähigkeitssteigerung aufserordentlich grofs ist, wie z. B. bei den Oxysäuren und den Phosphor- und Arsensäuren. Am Beispiel der Phosphorsäure läfst sich übrigens auch zeigen, dafs die Verwendung von isohydrischen Lösungen, falls man nicht sehr verschiedene molekulare Mengen bei der Säure aufeinander wirken läfst, auch ihre Schattenseiten hat. RIMBACH und NEIZERT fanden bei der Phosphorsäure eine Leitfähigkeitserhöhung um 30 %. Die Lösungen enthielten aber nur auf ein Molekül Phosphorsäure im Maximum etwa 4.5 Moleküle Molybdänsäure. Nun ist aber durch ROSENHEIM und BERTHEIM[2] gezeigt worden, dafs die starken Leitfähigkeitssteigerungen erst bei viel gröfseren Mengen von Molybdänsäure auftreten. Das Maximum für $v = 16$ lag bei einer Phosphordekamolybdänsäure. So erklärt sich die scheinbare Anomalie, dafs die Phosphorsäure nach den Resultaten von RIMBACH und NEIZERT eine relativ so viel geringere Leitfähigkeitserhöhung zeigt, obwohl ihre Fähigkeit sich mit Molybdänsäure zu ausgesprochen komplexen Verbindungen zu vereinigen sehr bedeutend ist, während die Erhöhung bei den Oxysäuren, die wahrscheinlich nur 1—3 Moleküle Molybdänsäure zu binden vermögen, so viel gröfser erscheint.

In denjenigen Fällen, wo keine Erhöhung resp. eine Erniedrigung der Leitfähigkeit beobachtet wird, mufs man, wie das RIMBACH und NEIZERT selbst andeuten, neben der Leitfähigkeit andere Untersuchungsmethoden (chemische und physikalische) hinzuziehen, denn eine Verminderung der Leitfähigkeit gegenüber der nach der Theorie der isohydrischen Lösungen berechneten beweist an und für sich

[1] *Z. anorg. Chem.* 34 (1903), 434.
[2] l. c. S. 446.

wieviel von der Komplexsäure nicht und wieviel hydrolytisch gespalten ist. Jedenfalls erscheint es mit Berücksichtigung aller dieser Argumente auch prinzipiell nicht zulässig, aus den Leitfähigkeitsmessungen allein die Existenz der Molybdänoxalsäure in verdünnten Lösungen a limine zu bestreiten.[1] Bezüglich der Jodsäure, die ebenfalls in einem isohydrischen Gemisch eine geringe(re?) Leitfähigkeit als die theoretische aufweist, wird von Rimbach und Neizert angenommen, dafs die Existenz komplexer Verbindungen mit Molybdänsäure bisher auf anderem Wege nicht nachgewiesen worden sei. Die physikalischen Untersuchungen der Molybdänjodsäure von Th. A. Maas[2] haben jedoch ergeben, dafs die Molybdänjodsäure eine komplexe Säure ist, deren Avidität zwischen der Jodsäure (als dem stärker sauren Bestandteil) und der schwächeren Molybdänsäure liegt. Auch die Jodsäure löst Molybdänsäure leicht auf und bildet eine grofse Reihe von gut charakterisierten unzweifelhaft komplexen Salzen verschiedener Reihen,[3] deren Komplexität auch durch die physikalischen Untersuchungen von Rosenheim und Liebknecht[4] aufser allem Zweifel steht.

Die Löslichkeit von Molybdänsäure in Borsäurelösung erscheint ebenfalls, trotzdem bisher die Existenz von komplexen Boromolybdaten in festem Zustande nicht sicher nachgewiesen ist, für die Annahme zu sprechen, dafs trotz der gefundenen Leitfähigkeitsverminderung in der Lösung der gemischten freien Säuren in gewissen Mengen eine bisher noch unbekannte Bormolybdänsäure vorhanden ist.

Endlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dafs überhaupt die Verwendung von Molybdänsäure zur Entscheidung der Frage, ob gemischte Lösungen dieser Säure mit anderen freien Säuren Komplexverbindungen enthalten, nicht sehr zweckmäfsig erscheint. Die nach Ostwald berechnete konstante $K$ für die Stärke der Säure, nimmt nämlich in ganz anormaler Weise mit steigender Verdünnung ab, auch haben die kryoskopischen Mole-

---

[1] Die ausführliche Untersuchung von Th. A. Maass, Dissertation Basel 1901, läfst die Frage unentschieden.

[2] Studien über die Beständigkeit komplexer Anionen, Dissertation Basel 1901, S. 71.

[3] Blomstrand, *Journ. prakt. Chem.* **50**, 305. — Chrétien, *Ann. chim. phys.* [7] **15**, 358 ff. — Rosenheim und Liebknecht, *Ann. Chem.* **308**, 40. — Vergl. auch Maass, l. c. S. 38 ff.

[4] *Ann. Chem.* **308** (1899), 40.

kulargewichtsbestimmungen von ROSENHEIM und BERTHEIM[1] ergeben, dafs in der Lösung der gelben Molybdänsäure wahrscheinlich eine durch Zusammentritt mehrerer Moleküle $H_2MoO_4$ unter Wasserabspaltung entstandene hochmolekulare Säure etwa $H_2Mo_8O_{25}$ enthalten sei. Man hat aber bisher keine Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, inwiefern die zweite Säure auf das Gleichgewicht $H_2MoO_4 \rightleftarrows H_2Mo_8O_{25}$ einwirkt. Da aber infolge dieser Umstände das Problem als ein höchst kompliziertes erscheint, so wird man aus Leitfähigkeitsbestimmungen (selbst mit isohydrischen Lösungen) allein in denjenigen Fällen mit Sicherheit auf die Existenz von Komplexverbindungen in Lösungen schliefsen können, wenn die Leitfähigkeitssteigerung aufserordentlich grofs ist, wie z. B. bei den Oxysäuren und den Phosphor- und Arsensäuren. Am Beispiel der Phosphorsäure läfst sich übrigens auch zeigen, dafs die Verwendung von isohydrischen Lösungen, falls man nicht sehr verschiedene molekulare Mengen bei der Säure aufeinander wirken läfst, auch ihre Schattenseiten hat. RIMBACH und NEIZERT fanden bei der Phosphorsäure eine Leitfähigkeitserhöhung um 30 %. Die Lösungen enthielten aber nur auf ein Molekül Phosphorsäure im Maximum etwa 4.5 Moleküle Molybdänsäure. Nun ist aber durch ROSENHEIM und BERTHEIM[2] gezeigt worden, dafs die starken Leitfähigkeitssteigerungen erst bei viel gröfseren Mengen von Molybdänsäure auftreten. Das Maximum für $v = 16$ lag bei einer Phosphordekamolybdänsäure. So erklärt sich die scheinbare Anomalie, dafs die Phosphorsäure nach den Resultaten von RIMBACH und NEIZERT eine relativ so viel geringere Leitfähigkeitserhöhung zeigt, obwohl ihre Fähigkeit sich mit Molybdänsäure zu ausgesprochen komplexen Verbindungen zu vereinigen sehr bedeutend ist, während die Erhöhung bei den Oxysäuren, die wahrscheinlich nur 1—3 Moleküle Molybdänsäure zu binden vermögen, so viel gröfser erscheint.

In denjenigen Fällen, wo keine Erhöhung resp. eine Erniedrigung der Leitfähigkeit beobachtet wird, mufs man, wie das RIMBACH und NEIZERT selbst andeuten, neben der Leitfähigkeit andere Untersuchungsmethoden (chemische und physikalische) hinzuziehen, denn eine Verminderung der Leitfähigkeit gegenüber der nach der Theorie der isohydrischen Lösungen berechneten beweist an und für sich

[1] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 434.
[2] l. c. S. 446.

noch nicht die Existenzunfähigkeit einer Komplexverbindung in Lösung, deren langsam wanderndes Anion, wie bei der Molybdänoxalsäure, sehr wohl eine Verminderung der Leitfähigkeit hervorrufen kann.

Eine viel sichere Lösung dieser Fragen würden auch Löslichkeitsbestimmungen und zwar besonders von unlöslicher Molybdänsäure in Lösungen anorganischer und organischer Säure bringen. Auch in chemisch konstitutioneller Hinsicht darf man aus diesen Untersuchungen mehr als aus Leitfähigkeitsmessungen erwarten. Vielleicht nehmen die Herren Rimbach und Neizert auf Grund dieser Ausführungen Veranlassung als Ergänzung ihrer interessanten Untersuchungen derartige Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.

*Berlin, März 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1907.

# Über Borate.

Von

M. Dukelski.

Mit 1 Figur im Text.

## 4. Lithiumborate bei 30°.[1]

Von wasserhaltigen Lithiumboraten sind beschrieben worden:

$Li_{1-1-16}$ Le Chatelier, Compt. rendus **124**, 1091.
$Li_{1-2-5}$ Filsinger, Arch. Pharm. **208**, 211.
$Li_{1-3-6}$ " " " **208**, 211.
$Li_{1-4-10}$ " " " **208**, 211.

Nach meinen Versuchen kann man bei 30° als stabile Phasen die Verbindungen $Li_{1-1-16}$ und $Li_{1-5-10}$ annehmen, ein Diborat wurde auch gefunden, aber sein Wassergehalt, wie weiter gezeigt wird, kann nicht sicher festgestellt werden.

Tabelle 3 und Fig. 3 geben die Resultate wieder.

(Tabelle 3, S. 46 u. Fig. 3, S. 47.)

Wie man aus Fig. 3 sieht entspricht bei 30° eine Lösung von 7.01 °/₀ $Li_2O$ einem Hydrat $LiOH.H_2O$, was vollständig mit den Angaben von Schreinemakers[2] und Pickering[3] übereinstimmt. Das Feld *aLb* bezeichnet das Existenzgebiet dieses Hydroxyds. Weiter geht das Feld *bMc*, welches dem Salz $Li_{1-1-16}$ gehört. Dieses ist schon von Le Chatelier ausführlich untersucht worden; es ist leicht sehr rein zu gewinnen. Es diente mir als Ausgangsmaterial für viele Mischungen, wozu das Salz zunächst entwässert wurde. Ich unterlasse seine nähere Beschreibung, da die Angaben von Le Chatelier

[1] *Z. anorg. Chem.* **50**, 38.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **55**, 79.
[3] *Journ. Chem. Soc.* **63**, 890.

Tabelle 3.

| Nr. | Lösung | | Rest | | Feste Phase |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gew.-% $Li_2O$ | Gew.-% $B_2O_3$ | Gew.-% $Li_2O$ | Gew.-% $B_2O_3$ | |
| 1 | 7.01 | — | — | — | $LiOH.H_2O$ |
| 2 | 7.48 | 2.36 | 15.12 | 1.74 | " |
| 3 | 7.51 | 2.98 | — | — | " |
| 4 | 7.71 | 3.38 | — | — | $LiOH.H_2O + Li_{1-1-16}$ |
| 5 | 7.68 | 3.56 | 7.66 | 12.76 | $Li_{1-1-16}$ |
| 6 | 5.40 | 2.78 | 6.91 | 12.69 | " |
| 7 | 3.47 | 2.42 | 6.28 | 12.51 | " |
| 8 | 3.32 | 2.56 | — | — | " |
| 9 | 3.04 | 2.58 | — | — | " |
| 10 | 2.94 | 2.51 | 6.22 | 13.11 | " |
| 11 | 1.58 | 3.27 | — | — | " |
| 12 | 2.16 | 7.01 | — | — | " |
| 13 | 2.17 | 6.90 | 4.00 | 10.64 | " |
| 14 | 3.66 | 14.78 | — | — | " |
| 15 | 4.16 | 16.63 | — | — | " |
| 16 | 5.22 | 21.68 | 6.24 | 20.21 | " |
| 17 | 5.25 | 22.00 | — | — | " |
| 18 | 5.68 | 23.64 | 6.39 | 21.74 | " |
| 19 | 5.63 | 23.84 | 6.88 | 23.93 | " |
| 20 | 1.81 | 6.20 | — | — | $Li_{1-2-[illegible]}$ |
| 21 | 1.32 | 3.36 | — | — | " |
| 22 | 0.95 | 2.61 | — | — | " |
| 23 | 0.86 | 2.47 | — | — | " |
| 24 | 0.76 | 2.50 | — | — | " |
| 25 | 0.53 | 2.47 | — | — | " |
| 26 | 2.17 | 13.17 | — | — | " |
| 27 | 2.21 | 13.34 | — | — | " |
| 28 | 2.54 | 15.13 | — | — | " |
| 29 | 2.61 | 16.39 | — | — | " |
| 30 | 5.08 | 30.81 | 5.14 | 36.11 | $Li_{1-5-10}$ |
| 31 | 4.99 | 30.24 | — | — | " |
| 32 | 4.79 | 30.00 | — | — | " |
| 33 | 4.57 | 28.83 | — | — | " |
| 34 | 4.10 | 27.07 | 4.38 | 34.25 | " |
| 35 | 3.22 | 22.94 | 3.65 | 30.80 | " |
| 36 | 1.55 | 15.40 | 2.88 | 31.00 | " |
| 37 | 1.33 | 14.24 | — | — | " |
| 38 | 1.30 | 14.14 | 1.76 | 28.84 | $Li_{1-5-10} + B(OH)_3$ |
| 39 | 0.96 | 11.47 | — | — | $B(OH)_3$ |
| 40 | 0.90 | 9.09 | 0.86 | 18.76 | " |
| 41 | 0.63 | 4.85 | — | — | " |
| 42 | 0.64 | 4.67 | — | — | " |
| 43 | — | 3.54 | — | — | " |

sich vollständig bestätigt haben. Das weitere Gebiet bot gröfsere Schwierigkeiten für die genaue Untersuchung, da hier eine grofse Neigung zur Bildung stark übersättigter Lösungen hervortrat. Die Punkte unter dem Buchstaben *U* zeigen z. B. Lösungen, die sogar beim starken und langen Schütteln übersättigt blieben. Es ist mir

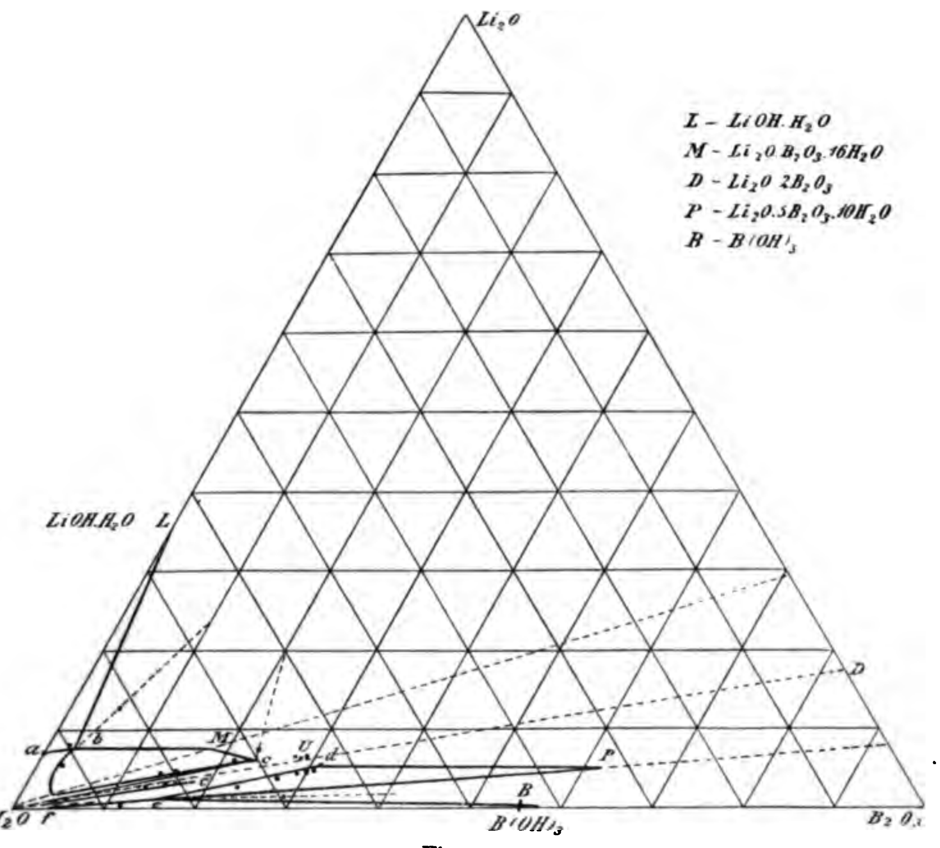



Fig. 3.

nicht gelungen, hier die Restmethode durchzuführen. Trotz gröfster Mühe und vielfach wiederholter Versuche, gelangte ich nur zur Aufstellung des Isothermenzweiges *c c'*, welcher höchstwahrscheinlich dem Diborat, aber mit unbestimmtem Wassergehalt entspricht. Es dauerte 3—5 $^1/_2$ Wochen bis ein (scheinbares?) Gleichgewicht sich herstellte, wobei ein feines, weifses Pulver als feste Phase sich niedersetzte. Einzelne Proben des gut abgesaugten und an der Luft getrockneten Niederschlages zeigten z. B. folgende Zusammensetzungen:

| Angew. Substanz | $Li_2O$ in g | $Li_2O$ in % | $B_2O_3$ in g | $B_2O_3$ in % |
|---|---|---|---|---|
| 1.4240 | 0.1863 | 13.08 | 0.8846 | 62.12 |
| 1.5072 | 0.1980 | 13.14 | 0.9361 | 62.11 |

Diese Zahlen würden den Verbindungen $Li_{1-2-3.16}$ und $Li_{1-1.99-3.14}$ entsprechen.

Wenn man die gesättigten Lösungen, wie sie aus den Schüttelflaschen herausgenommen wurden, über $H_2SO_4$ eintrocknete, so bildeten sie gelatinöse Massen, die zuletzt zu glasartigen durchsichtigen Krusten wurden. Dasselbe geschah auch mit Lösungen, die durch Aufkochen mit Wasser des festen Salzes gebildet waren. Es wurden davon einzelne Analysen gemacht, wie z. B.:

| Angew. Substanz | $Li_2O$ in g | $Li_2O$ in % | $B_2O_3$ in g | $B_2O_3$ in % |
|---|---|---|---|---|
| 0.7908 | 0.0969 | 12.25 | 0.4481 | 56.66 |
| 0.9240 | 0.1149 | 12.44 | 0.5498 | 59.50 |

Diese Zahlen würden den Verbindungen $Li_{1-1.98-4.33}$ und $Li_{1-2.05-3.75}$ entsprechen.

Das Feld *dPe* entspricht dem Pentaborat $Li_{1-5-10}$. Dieses Salz kann nicht aus Wasser umkrystallisiert werden, da es sich dabei zersetzt. Die Konjugationslinien schneiden sich hier sehr spitz, deshalb konnte man auch aus der graphischen Darstellung keinen ganz sicheren Schlufs über den Wassergehalt ziehen. Ich versuchte, den Niederschlag aus den Schüttelflaschen auf einem vorgewärmten Saugtrichter mit Siebplatte durch äufserst kräftiges Saugen von der Mutterlauge zu befreien und erhielt dann in zwei Proben folgende Zahlen:

| Angew. Substanz | $Li_2O$ in g | $Li_2O$ in % | $B_2O_3$ in g | $B_2O_3$ in % |
|---|---|---|---|---|
| 2.0000 | 0.1122 | 5.61 | 1.2474 | 62.37 |
| 1.2486 | 0.0692 | 5.54 | 0.7780 | 62.31 |
| | Mittel | 5.58 | | 62.34 |
| | Berechnet für $Li_{1-5-10}$ | 5.36 | | 62.25 |

Hieraus und aus den Resultaten der betreffenden Restanalysen schien es mir möglich, das Salz als $Li_{1-5-10}$ zu betrachten.

Das Feld *eBf* gehört der Borsäure als feste Phase.

Somit würde diese Untersuchung zu folgenden Schlüssen führen:

1. Bei 30° bilden sich nur Mono-, Di- und Pentaborate des Lithiums.

2. Das Diborat scheint amorph zu sein und gibt kolloidale Lösungen.

3. Das Monoborat hat bei 30° die Zusammensetzung $Li_2O.B_2O_3.16H_2O$, das Pentaborat — $Li_2O.5B_2O_3.10H_2O$.

Eine Untersuchung über Ammoniumborate ist im Gang.

*Kiew, Polytechnikum. Phys.-chem. Laboratorium, März 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XLV.

# Über Kupfer-Tellur.

Von

MASUMI CHIKASHIGÉ.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Mehrere Forscher haben sich bereits mit Kupfer-Tellurverbindungen beschäftigt. Der blaſsrote Körper, den BERZELIUS durch Zusammenschmelzen des Kupfers mit Tellur erhielt, noch das schwarze Pulver, welches PARKMANN[1] durch Kochen von gefälltem Te mit $CuSO_4$ und $SO_2$ bekam, können wohl kaum als bestimmte Verbindungen angesprochen werden. Die von BRAUNER[2] durch Einwirkung von Te-Dampf auf Cu, im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome erhaltene Substanz hatte annähernd die Zusammensetzung $Cu_2Te$. MARGOTTET[3] erhielt ebenfalls einen Körper von der Zusammensetzung $Cu_2Te$ durch Erhitzen von Cu im Te-Dampf. FABRE[4] hat die Bildungswärme der Cu-Te-Verbindung, die er nach MARGOTTETS Verfahren darstellte, bestimmt. ROBERTS AUSTEN[5] bemerkte, daſs das Te, wie die anderen Elemente mit gröſserem Atomvolumen, die Dehnbarkeit des Cu verringert.

Im folgenden habe ich die Frage, welche Verbindungen Kupfer und Tellur miteinander eingehen, durch die thermische Analyse[6] zu entscheiden gesucht; dabei interessierte mich auch die Frage, in welcher Form das Te in sehr kupferreichen Legierungen vorhanden ist, da in Japan mehrfach ein Te-Gehalt des Kupfers zu Klagen Veranlassung gegeben hat.

Zur Ausführung der Versuche bis 45 Gewichtsprozent Cu habe ich gleiche Volume der Gemische von Cu + Te, ca. 20 g, im Jenenserglasrohre von 1 cm innerem Durchmesser im Sandbad mit

---

[1] *Sill. Am. Journ.* [2] **33**, 335.

[2] *Monatsh. f. Chem.* **10** (1889), 411.

[3] *Compt. rend.* **85** (1877), 1142.

[4] *Compt. rend.* **105** (1887), 277.

[5] *Engineering* **59** (1895), 742.

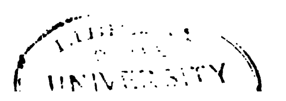
[6] TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 299.

Hilfe eines Gasbrenners geschmolzen, während ich die Gemische von 47 % Cu an im Porzellanrohre von demselben Durchmesser im elektrisch geheitzten Kohlerohr geschmolzen habe. Vor Oxydation wurden die Metalle durch Einleiten eines Kohlensäurestromes geschützt. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen und dieses auf die Skala des Luftthermometers reduziert. Alle Schmelzungen wurden unter einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen, um nicht unter der Giftigkeit des Tellurdampfes zu leiden.

Das Te, das ich in dieser Arbeit gebraucht habe, wurde zum Teile von Kahlbaum in Berlin bezogen, zum Teile aus Rückständen hergestellt. Dazu wurde das wenig Cu enthaltende Te erst mit Salpetersäure oxydiert, nach dem Verdampfen der Säure wurde das Oxyd in Salzsäure gelöst, und das Te durch $SO_2$ gefällt. Darauf wurde der noch Cu-haltige Niederschlag in konzentrierter heifser Kalilauge gelöst, mit wenig Ammoniak, um das beigemischte Cu in Lösung zu halten, versetzt, und durch einen Luftstrom das Te gefällt. Um das Te von beigemischtem Kali zu befreien, wurde es wieder mit $HNO_3$ oxydiert, das Oxyd in HCl gelöst und mit $SO_2$ gefällt. Das von Kahlbaum bezogene Tellur und das von mir in der beschriebenen Weise gereinigte hatten denselben Schmelzpunkt 438°.

Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle und dem Schmelzdiagramm wiedergegeben. Die Angaben über die Zusammensetzung der Legierungen beziehen sich auf die eingewogenen Mengen. Bis etwa 30 % Cu war im Schmelzrohr kein Sublimat von Te zu bemerken. Die Zusammensetzung der Legierungen mufs also hier mit dem Verhältnis der eingewogenen Mengen übereinstimmen. Bei höherem Cu-Gehalt trat aber ein wenig Te-Sublimat an den Röhrenwänden auf, auch führte der $CO_2$-Strom einen weifsen Rauch mit sich, dessen Menge von 1000° an beträchtlicher wurde, infolgedessen enthielten von etwa 30 % Cu an alle Legierungen etwas mehr Cu als in der Tabelle und dem Diagramm angegeben ist. Da aber die Tellurverluste 2 % nicht überstiegen, wie sich aus den beiden folgenden Analysen ergibt, so wurde auf Anbringung der entsprechenden Korrektionen verzichtet. Nur die Zusammensetzung der beiden Reguli, welche aus je einer Te-Cu-Verbindung bestehen, wurde durch die Analyse ermittelt. Die analytisch gefundene Zusammensetzung dieser beiden Reguli war 39.37 und 51.79 % Cu, ist in der Tabelle 1 verzeichnet. Die entsprechenden





eingewogenen Konzentrationen waren 40.0 und 50.0 % Cu. Die auf der eutektischen Horizontale *B* und auf der Umwandlungshorizontale *C* aufgetragene Zeitdauer (durch Kreise bezeichnet) sind im halben Mafsstabe 20 Sekunden = 1 mm, während die übrigen Zeiten in dem Mafsstabe von 10 Sekunden = 1 mm wiedergegeben sind.

(S. Tabelle 1, S. 53 und Fig. 1, S. 54.)

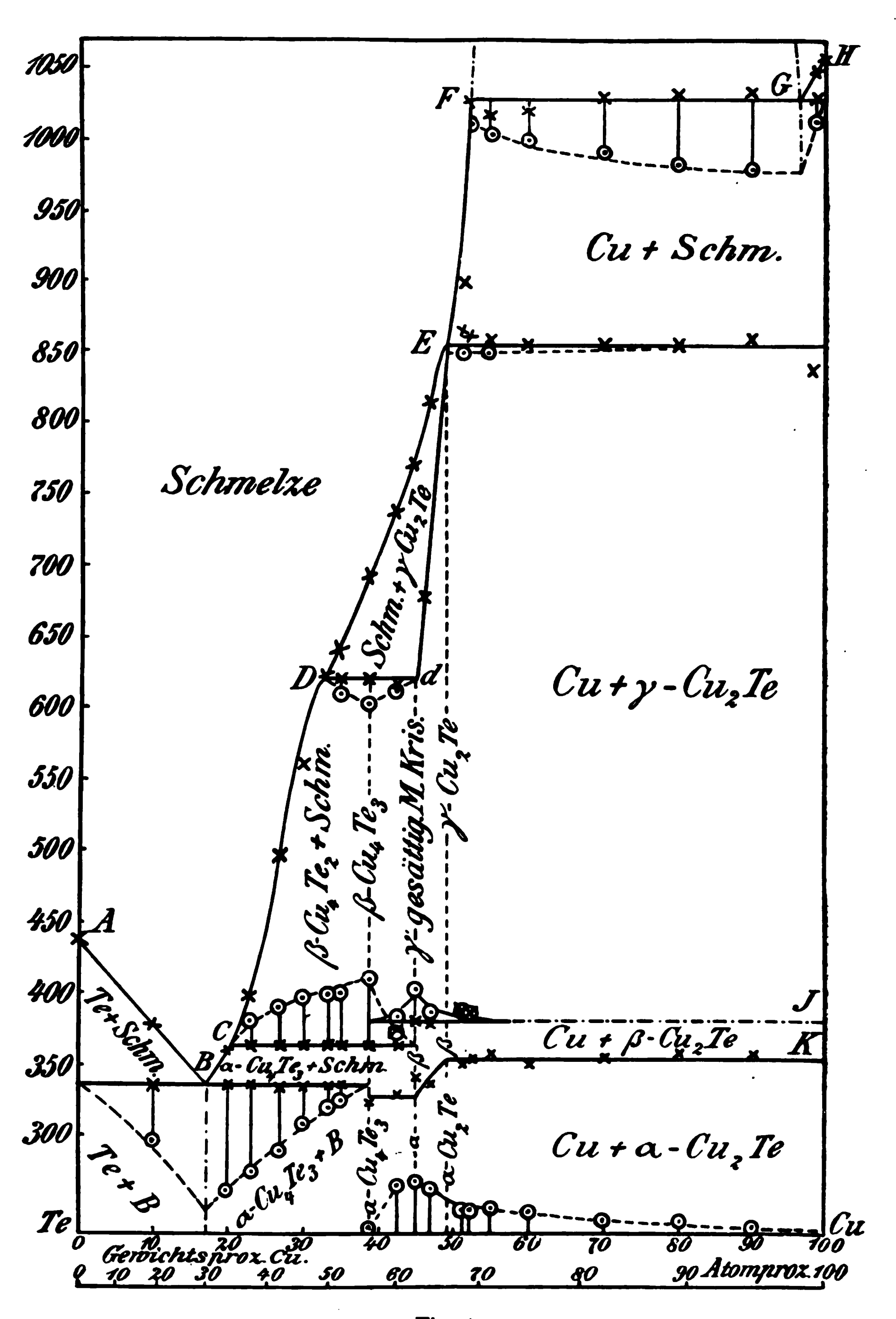
Wie aus den im Diagramm zusammengestellten Resultaten hervorgeht, bilden Cu und Te zwei Verbindungen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formeln $Cu_4Te_3$ und $Cu_2Te$ wiedergegeben. Die Verbindung $Cu_2Te$ bildet sich bei 855°, indem entweder die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *E*, mit 49.92 % Cu, als $Cu_2Te$ krystallisiert, oder indem eine kleine Menge von Cu mit einer Schmelze, welche nur wenig mehr Te, als der Verbindung $Cu_2Te$ entspricht, enthält, bei 855° unter Bildung der Verbindung $Cu_2Te$ reagiert. Bei den hier vorliegenden Verhältnissen ist es nicht möglich, sich mit Sicherheit für die eine oder die andere Eventualität zu entscheiden. Die Gründe für die Existenz der Verbindung $Cu_2Te$ sind folgende. Die Zeitdauer der Reaktion bei 855° nimmt vom Punkte *E* zu höherem Kupfergehalt ab. Wegen der Geringfügigkeit des hier auftretenden Wärmeeffektes läfst sich allerdings die Konzentration, bei welcher dieser Wärmeeffekt sein Maximum hat, nicht sicher bestimmen. Man kann also nur behaupten, dafs die maximale Zeitdauer zwischen 49—52 % Cu liegt. Der Formel $Cu_2Te$ entsprechen 49.9 % Cu. Einen weiteren Grund für diese Formel kann man noch aus der Tatsache, dafs die Umwandlungstemperatur der Verbindung $Cu_2Te$ durch Beimengung von Te erniedrigt wird, ableiten. Dieses Abfallen der Umwandlungstemperatur tritt zwischen 47 und 52 % Cu ein. Schliefslich enthält der Regulus mit 47 % Cu (korrigiert etwa 49 % Cu) kein freies Kupfer, während der Regulus mit 51.79 Cu, nicht unerhebliche Mengen von Kupfer, dessen rote Partikel sich vom grauen Fond der Verbindung deutlich abheben,[1] enthält. Daraus folgt, dafs die Zusammensetzung der Verbindung zwischen 49—51 % Cu liegt.

Die Schmelze der Verbindung $Cu_2Te$ ist mit flüssigem Kupfer nur in sehr begrenztem Mafse mischbar. Bei 1030° löst die Schmelze $Cu_2Te$ nur 1—2 % Cu und das flüssige Cu nicht mehr als 4 % Te. Diese beiden gesättigten Lösungen sind bei 1030° mit reinen Kupferkrystallen im Gleichgewicht, und bei Wärmeentziehung scheiden

[1] In der Tafel, Fig. 5, sind allerdings die Kupferteilchen zwischen den grauen Körnern der Verbindung $Cu_2Te$ von diesen nicht zu unterscheiden.

**Tabelle 1.**

| Cu-Gehalt des Te | | Primäre Krystallisation | | Sekundäre Krystallisation | | Erste Umwandlung | | Zweite Umwandlung | | Dritte Umwandlung | | Vierte Umwandlung | | Eutektische Krystallisation | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gew.-% | Atom-% | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitdauer in Sek. | Temp. in °C | Zeitd. in Sek. |
| 0 | 0 | 438 | 237.5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 18.2 | 381.5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 344.0 | 162.5 |
| 20 | 33.4 | 360.7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 343.7 | 305 |
| 23 | 37.4 | 399.7 | — | — | — | — | — | — | — | 364.2 | 72.5 | — | — | 343.2 | 247.5 |
| 27 | 42.6 | 497.2 | — | — | — | — | — | — | — | 366.2 | 115 | — | — | 344.2 | 188 |
| 30 | 46.2 | 563.1 | — | — | — | — | — | — | — | 364.1 | 137.5 | — | — | 341.6 | 110 |
| 33.3 | 50.0 | 624.2 | — | — | — | — | — | — | — | 364.0 | 145 | — | — | 339.0 | 65 |
| 35 | 51.9 | 643.9 | — | — | — | 620.7 | 20 | — | — | 363.7 | 155 | — | — | 343.7 | 40 |
| 39.37 | 56.6 | 694.9 | — | — | — | 622.9 | 35 | — | — | 364.6 | 190 | 327.6 | >5 | — | — |
| 42.5 | 60.0 | 740.9 | — | — | — | 616.9 | 15 | 376.4 | 5 | 365.3 | 30 | 333.9 | 70 | — | — |
| 45 | 62.2 | 773.2 | — | — | — | — | — | 387.1 | 42.5 | — | — | 346.7 | 75 | — | — |
| 47 | 64.0 | 817.9 | — | — | — | — | — | 384.2 | 15 | — | — | 343.2 | 65 | — | — |
| 51.79 | 68.2 | 897.8 | — | 867.3 | 10 | — | — | 386.1 | 15 | — | — | 350.6 | 35 | — | — |
| 52 | 68.5 | 1025.1 | 35 | 861.4 | 10 | — | — | 387.4 | >5 | — | — | 353.9 | 35 | — | — |
| 55 | 71.0 | 1019.0 | 50 | 856.8 | 10 | — | — | — | — | — | — | 358.7 | 40 | — | — |
| 60 | 75.1 | 1022.1 | 60 | 857.6 | 5 | — | — | — | — | — | — | 352.4 | 35 | — | — |
| 70 | 82.4 | 1031.3 | 78 | 855.3 | >5 | — | — | — | — | — | — | 357.4 | 23 | — | — |
| 80 | 88.9 | 1032.9 | 95 | 856.9 | — | — | — | — | — | — | — | 362.0 | 20 | — | — |
| 90 | 94.8 | 1034.9 | 100 | 858.8 | — | — | — | — | — | — | — | 361 5 | 10 | — | — |
| 99 | 99.4 | 1043.6<br>1030 | 30 | 836.4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 100 | 100.0 | 1055.0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |



1050
1000
950
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
Te
A
B
C
D
d
E
F
G
H
J
K
Schmelze
Cu + Schm.
Cu + γ-Cu₂Te
Cu + β-Cu₂Te
Cu + α-Cu₂Te
Te+Schm.
Te + B
α-Cu₄Te₃+Schm.
α-Cu₄Te₃+B
β-Cu₄Te₂+Schm.
β-Cu₄Te₃
Schm.+γ-Cu₂Te
γ-gesättig. M. Kris.
γ-Cu₂Te
α-Cu₄Te₃
α-Cu₂Te
Cu
Gewichtsproz. Cu.
Atomproz. 100


Fig. 1.

sich aus der Schmelze *G* Kupferkrystalle aus, bis die Lösung *G* aufgezehrt ist, und nur noch die Lösung *F* nachbleibt. Dann beginnt bei weiterer Wärmeentziehung die Temperatur unter Ausscheidung von Kupferkrystallen aus der Schmelze *F* zu fallen; wenn schliefslich die Temperatur auf 855° gefallen ist, so krystallisiert die Verbindung $Cu_2Te$, und zwar aus allen Schmelzen von 100 bis 49.9 % Cu sekundär und aus den kupferärmeren Schmelzen bis zur Zusammensetzung des Punktes *D* (32.7 % Cu) primär in Form einer Reihe von tellurhaltigen Mischkrystallen. Dementsprechend mufs die Struktur der Kupfer-Tellur-Reguli von 50—100 % Cu die folgende sein. Alle diese Reguli müssen aus den Krystallen der Verbindung $Cu_2Te$ und Kupferkrystallen bestehen, und zwar werden die Reguli, deren Gesamtzusammensetzung sich von dem Punkte *F* oder dem Punkte *G* entfernt, aus zwei Schichten gebildet, von denen die eine aus Kupfer mit Einschlüssen von $Cu_2Te$, die andere aus der grauen, spröden Verbindung $Cu_2Te$ mit Einschlüssen von Cu besteht. Diese Schichten entsprechen den beiden Flüssigkeiten *F* und *G*. Von 55—90 % Cu sind diese Schichten an ihrer verschiedenen Farbe leicht zu erkennen. Von 50—55 % Cu und von 90—100 % Cu findet man aber in den während starken Umrührens erkalteten Reguli keine Schichtenbildung, sondern in den Reguli von 50—55 % Cu sind die Kupferpartikel in der grauen Grundmasse $Cu_2Te$ eingebettet und von 90—100 % Cu sind die einzelnen Kupferkrystallite von grauen Tröpfchen ($Cu_2Te$) umgeben.

Die Krystalle der Verbindung $Cu_2Te$ bilden mit Tellur eine Reihe von Mischkrystallen, deren Zusammensetzung von 49.9—45 % Cu variieren kann. Dementsprechend findet sich auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 47 % Cu ein deutliches Krystallisationsintervall zwischen 818° und 660°, während von 45 % Cu an bei 623° wieder Haltepunkte auftreten. Auch die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs die Reguli mit 47 und 45 % Cu nur aus einer Krystallart bestehen.

Bei 623° reagiert das Endglied der Reihe von Mischkrystallen, *d* (45 % Cu), mit der Schmelze *D* unter Bildung der Verbindung $Cu_4Te_3$. Die Gründe für diese Zusammensetzung der Verbindung sind folgende: 1. Liegt das Maximum der Zeitdauer des Haltepunktes bei 623° bei 39.37 % Cu, 2. bei derselben Konzentration liegt das Maximum der Zeitdauer des Haltepunktes bei 365°, und 3. verschwindet bei 39 % die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 344°. Es folgt also für die Verbindung der Cu-Gehalt

von 39.4 %, während der Formel $Cu_4Te_3$ 39.92 % Cu entsprechen. Die Formel CuTe, welche 33.3 % Cu fordert, ist ausgeschlossen, weil diese Zusammensetzung mit den thermischen Erscheinungen bei der Krystallisation nicht zu vereinigen ist und weil auch der Regulus, aufser den violetten Krystallen der Verbindung $Cu_4Te_3$ noch das Eutektikum *B* enthält.

Bei 365° wandelt sich $Cu_4Te_3$ in eine andere Krystallform um, wobei ein erheblicher Wärmeeffekt auftritt. Dafs der Wärmeeffekt bei 365° durch Polymorphismus bedingt wird, folgt ja aus dem Umstande, dafs das Maximum dieses Wärmeeffekts bei der Zusammensetzung liegt, welche der Zusammensetzung $Cu_4Te_3$ entspricht, und wird durch folgende Beobachtung bestätigt. Exponiert man die Reguli von 30—40 % Cu der Temperatur 360° 7 Stunden lang, so ändert sich ihre Struktur im wesentlichen nicht, in den Te-reichen Reguli war allerdings Saigerung eingetreten, das Eutektikum *B* hatte sich in den tieferen Teilen der Reguli angesammelt. Die Ursache des Wärmeeffektes bei 365° kann also nicht in einer Reaktion der Krystalle $Cu_4Te_3$ auf der Schmelze *C* gesucht werden.

Entsprechend den Resultaten der thermischen Analyse zerfallen die Kupfer-Tellur-Konglomerate ihrer Struktur nach in vier Hauptgruppen. 1. Die Konglomerate von 0—39.37 % Cu enthalten sämtlich graue Tellurkrystalle und die schönen violetten Krystalle der Verbindung $Cu_4Te_3$. Von 0.5—17.3 % Cu findet man primär krystallisiertes Te, umgeben von dem grobkrystallinischen Eutektikum *B* (Fig. 1 Tafel I), von 17.3—39.37 % Cu nimmt die Menge der primär gebildeten, violetten Säulen der Verbindung $Cu_4Te_3$ zu, und erfüllt bei 39.4 % Cu den ganzen Regulus (Fig. 2 und 3 Tafel I); 2. Von 39.37—45 % Cu bestehen die Reguli aus einem Gemenge der Verbindung $Cu_4Te_3$ und dem gesättigten Mischkrystall *d* (Fig. 4 Tafel I zeigt die primär gebildeten, violetten Krystalle $Cu_4Te_3$, zwischen denen sich die graue Masse der gesättigten Mischkrystalle *d* findet); 3. Die Reguli von 45—50 % bestehen aus grauen, unter sich homogenen Mischkrystallen; und 4. Von 50—100 % Cu bestehen alle Konglomerate aus den grauen Krystalliten $Cu_2Te$ und Cu.

Die Verbindung $Cu_4Te_3$ tritt in einer $\alpha$- und $\beta$-Form, deren Umwandlungspunkt bei 365° liegt, auf. Die Verbindung $Cu_2Te$, sowie ihre Te-reicheren Mischkrystalle, besitzen zwei Umwandlungspunkte, und kommen dementsprechend in drei verschiedenen stabilen Krystallformen vor. Der Umwandlungspunkt bei 387° wird durch Änderung der Konzentration der Mischkrystalle nicht merklich be-

einflufst, dasselbe hätte man auch betreffs der Umwandlungswärme zu erwarten, merkwürdigerweise fand ich aber, dafs die Zeitdauer der Haltepunkte bei 45 % Cu ein recht scharf ausgeprägtes Maximum besitzt. Der Umwandlungspunkt von $Cu_2Te$ bei 351° wird durch 5 % Te bis zu 334° erniedrigt. Die Umwandlungstemperatur ändert sich also hier mit der Zusammensetzung des Mischkrystalles. Die Konglomerate mit mehr als 50 % Cu enthalten alle die Verbindung $Cu_2Te$ und dementsprechend tritt in ihnen die Umwandlung von $\beta$- in $\alpha$-$Cu_2Te$ bei 351° ein, während in den Konglomeraten mit 45—39.37 % Cu die Umwandlung beim Umwandlungspunkt 334°, der des Mischkrystalles *d*, eintritt. Wie aus den Zeiten der Umwandlungsdauer hervorgeht, ist die Umwandlungswärme des Mischkrystalles *d* sehr erheblich gröfser als die der Verbindung $Cu_2Te$, und die Umwandlungswärmen der zwischen diesen beiden Endgliedern liegenden Mischkrystalle scheinen sich linear mit der Konzentration zu ändern. Analoges könnte wohl für die auf den ersten Blick ganz abnormen Verhältnisse der Umwandlungswärme bei 387° gelten.

Wegen des bei japanischem Kupfer vorkommenden Te-Gehaltes suchte ich die Frage zu entscheiden, welcher Te-Gehalt des Kupfers noch durch die mikroskopische Untersuchung festgestellt werden könnte. Zu diesem Zweck wurde Kupfer mit $Cu_2Te$ in kleinen Mengen zusammengeschmolzen, die Reguli angeschliffen und poliert. Fig. 6 Tafel I, zeigt, dafs man die Tropfen von $Cu_2Te$, welche die Krystalliten des Kupfers umgeben, noch sehr deutlich bei einem Kupfergehalt von 1 % Te erkennen kann. Wenn der Te-Gehalt auf 0.05 % vermindert wurde, so änderte sich im wesentlichen das Bild nicht, die Tröpfchen von $Cu_2Te$ wurden nur kleiner und ihre Zahl nahm etwas ab. Jedenfalls dürfte ein Gehalt von 0.01 % Te sich der mikroskopischen Beobachtung kaum entziehen können.

Die Entfernung des Te aus dem Kupfer gelingt weder durch Umschmelzen, noch durch Schmelzen mit einem Zusatz von $Cu_2O$. Nach Zusatz von $Cu_2O$ sieht man auf der Schliffläche sowohl die grauen Tröpfchen des $Cu_2Te$ als auch das blaue $Cu_2O$.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Tammann für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1907.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.**

XLVI.

# Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Von

W. Guertler.

## II. Der Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Mit 10 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit (19)[1] waren bezüglich des Zusammenhanges der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen mit ihrer Konstitution folgende beiden Resultate gewonnen worden:

1. die Leitfähigkeit der binären Metallegierungen, in denen keine Mischkrystalle auftreten, ist eine lineare Funktion der Volumkonzentration;

2. die Leitfähigkeit von metallischen Mischkrystallen ist stets aufserordentlich viel geringer als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

Es waren damit Vermutungen[2] im wesentlichen bestätigt worden, die Le Chatelier (10) schon im Jahre 1890 aussprach.

Weiterhin konnten die Gesetzmäfsigkeiten auf diejenigen Fälle ausgedehnt werden, in denen begrenzte Mischbarkeit der Komponenten im festen Zustande vorliegt, und auf diejenigen, in denen Verbindungen auftreten. Le Chateliers Vermutung, dafs diese letzteren sich durch Maxima in den Leitfähigkeitskurven ausprägen

---

[1] Alle Literaturangaben, S. 86—87.

[2] Ein Beweis der Richtigkeit seiner Vermutungen war ihm damals nicht möglich, da über die Konstitution und Struktur der von ihm betrachteten Legierungen (Blei-Zinn, Zink-Zinn, Cadmium-Blei, Cadmium-Zink, Cadmium-Zinn, Gold-Silber, Kupfer-Silber, Gold-Kupfer, Kupfer-Zinn, Gold-Zinn) gar keine oder nur unzuverlässige Untersuchungen vorlagen.

würden, hat sich in der Folge nicht bestätigt. Vielmehr entspricht der Konzentration einer Verbindung auf der Leitfähigkeitskurve ein Knick. Stellt derselbe ein Maximum dar, wie bei den Verbindungen $Cu_3Sn$, AuSn und $Cu_2Sb$, oder auch ein Minimum wie bei $Cu_4Sn$, $AuSn_2$, $Cu_3Sb$, so ist dies zufällig. Nur wenn eine Verbindung nach beiden Seiten hin bei Überschufs der einen oder der anderen Komponente Mischkrystalle zu bilden vermag, entspricht ihr auf der Leitfähigkeitskurve eine Spitze. Ganz allgemein ergab sich: Wird bei Vorhandensein von Metallverbindungen in binären Legierungen das Diagramm entsprechend diesen Verbindungen in Teildiagramme zerlegt, so prägen sich in diesen ebenso die Existenz von Mischkrystallen durch starke Erniedrigung der Leitfähigkeit und die Mischungsgrenzen unvollständiger Mischkrystallreihen durch Knicke in den Leitfähigkeitskurven aus, wie in Systemen zweier Metalle, die keine Verbindungen bilden.

Zur Vervollständigung der gegebenen Betrachtungen erschien es wünschenswert, den Einflufs der Temperatur auf den Verlauf der Leitfähigkeitskurven zu untersuchen. Ohne eine solche Erweiterung der Betrachtung blieb noch die Möglichkeit, dafs sich vielleicht die bei mischkrystallfreien Legierungen geradlinige, bei Mischkrystallreihen aber stark gekrümmte Gestalt der Leitfähigkeitskurven mit der Temperatur derart verschob, dafs die Stärke der Krümmung variierte und vielleicht jede Kurve die Form der geraden Linie bei einer bestimmten Temperatur einmal annahm. Die gefundenen Verschiedenheiten hätten sich dann als zufällige Folgen der willkürlich gewählten Versuchstemperaturen auffassen lassen.

Sollten also die gefundenen gesetzmäfsigen Zusammenhänge zwischen Konstitution und Leitfähigkeit volle Gültigkeit behalten, so mufsten auch gewisse Zusammenhänge zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten erwartet werden.

Das vorhandene experimentelle Material, naturgemäfs schon weit dürftiger als das über die Leitfähigkeit selber, erwies sich gleichwohl zur Aufstellung erster allgemeiner Beziehungen durchaus als hinreichend.

Theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten fand ich nur bei Liebenow (18). Derselbe ging jedoch in seinen Theorien von einer falschen Basis aus, da er zwischen Mischkrystallen und Krystallgemengen überhaupt nicht unterschied, dieser Unterschied sich aber nunmehr als der wesentliche und entscheidende herausgestellt hat.

Zwischen der Leitfähigkeit und ihrem Temperaturkoeffizienten stellten MATTHIESSEN und VOGT (4) und BARUS (8) Beziehungen auf, ohne jedoch dabei zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen.

## Vorbemerkungen.

### 1. Betreffend die Leitfähigkeit inhomogener Leiter.

Es war in der vorangehenden Arbeit gezeigt worden, dafs in mischkrystallfreien Legierungen die Leitfähigkeit annähernd nach der Mischungsregel berechenbar ist aus den Leitfähigkeiten der Komponenten und ihren relativen Volumenmengen. Es entsteht jedoch nun die Frage, ob der Widerstand oder die Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Volumkonzentration sein soll. Da diese beiden Funktionen in reziprokem Verhältnis zueinander stehen, so mufs immer die eine durch eine Kurve ausgedrückt sein, wenn die andere geradlinig angenommen wird. Man kann also bei der Mittelwertsberechnung je nach dem Ausgangsansatz sowohl für den Widerstand $W_m$ wie für die Leitfähigkeit $\varkappa_m$ entweder eine gerade Linie oder eine Kurve erhalten. Die Abweichung beider Linien voneinander hängt von der Differenz der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten ab.

Die Theorie der Stromverteilung in inhomogenen Leitern lehrt, dafs bei Abwesenheit aller sekundären Erscheinungen (Thermokräfte usw.), weder die Leitfähigkeit noch der Widerstand eine lineare Funktion der Volumenkonzentration sein kann, sondern mittlere Werte erhalten werden, je nach der räumlichen Anordnung der beiden Krystallarten in der Legierung. In der Tat schliefsen sich manche Legierungen der Linearität des Widerstandes, manche der der Leitfähigkeit näher an, und es ist im folgenden gröfstenteils mit MATTHIESSEN die Leitfähigkeit, in einigen Fällen jedoch auch der Widerstand als linear angenommen worden.

### 2. Betreffend den Temperaturkoeffizienten.

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur findet sich meist gegeben durch eine Gleichung von folgender Form:

$$W = W_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \ldots\ldots) \qquad (1)$$

($W$ = Widerstand, $W_0$ derselbe bei 0°, $t$ = Temperatur, $\alpha$ und $\beta$ Konstanten.) Die analoge Gleichung für die Leitfähigkeit ergibt sich daraus durch Reihenentwickelung:

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 - \alpha t + [\alpha^2 - \beta] t^2 + \ldots\ldots). \tag{2}$$

Die kubischen und höheren Glieder lassen sich hier stets unbedenklich vernachlässigen, nicht aber die quadratischen. Weder $\beta$ in Gl. (1) noch viel weniger $(\alpha^2 - \beta)$ in Gl. (2) ist exakt gleich 0 zu setzen. Die Abhängigkeit weder der Leitfähigkeit noch auch meistens des Widerstandes von der Temperatur ist linear. Es erscheint deshalb ratsam, den Vergleichen des Temperaturkoeffizienten einen Ausdruck zugrunde zu legen, der $\alpha$ und $\beta$ gleichzeitig umfafst. Greifen wir darum ein beliebiges Temperaturintervall, etwa das von 0—100°, heraus, so wird:

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_0} = \alpha \cdot 100 + \beta \cdot 100^2. \tag{1a}$$

Setzen wir diesen Ausdruck $= \frac{P_z}{100}$, so ist $P_z$ die prozentische Zunahme des Widerstandes durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100° oder der Leitfähigkeit durch Erniedrigung derselben von 100 auf 0°. Es ist also

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_0} = \frac{\varkappa_0 - \varkappa_{100}}{\varkappa_{100}} = \frac{P_z}{100}. \tag{3}$$

Mit demselben Recht liefse sich aber auch die prozentische Abnahme der Leitfähigkeit, $P_a$, durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100°, den Rechnungen zugrunde legen und man hätte dann die Gleichung:

$$\frac{\varkappa_0 - \varkappa_{100}}{\varkappa_0} = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}} = \frac{P_a}{100}. \tag{4}$$

Der Zusammenhang zwischen $P_z$ und $P_a$ ergibt sich aus Gl. (3), (4) und (1a):

$$\frac{P_a}{P_z} = \frac{\varkappa_{100}}{\varkappa_0} = \frac{W_0}{W_{100}} = \frac{1}{1 + 100(\alpha + 100\beta)} = \frac{1}{1 + \frac{P_z}{100}} \tag{5}$$

$$P_a = \frac{100\, P_z}{100 + P_z}.$$

Es zeigt sich hieraus, dafs $P_a$ und $P_z$ im allgemeinen einander nicht proportional sind. Nur in den — allerdings weitaus meisten — Fällen, dafs $P_z$ nur wenige Einheiten beträgt, wird die Proportionalität der beiden Gröfsen angenähert erreicht.

Dem Ausdruck $P_z$ sehr verwandt ist der Differentialquotient des Widerstandes nach der Temperatur. Derselbe folgt aus Gl. (1):

$$\frac{dW}{dt} = \alpha + 2\beta t. \tag{6}$$

Er gibt die Tangente der $W$-$t$-Kurve für eine bestimmte Temperatur ganz ähnlich wie $P_z$ gemäfs Gl. (1a) die mittlere Tangente von 0 bis 100° darstellt. In dieser Gestalt findet sich der Temperaturkoeffizient gleichfalls gelegentlich in der Literatur gegeben und ist dort meist, im Gegensatz zu der hier gewählten Bezeichnungsweise, mit $\alpha$ bezeichnet.

Es ist nun im folgenden im Anschlufs an MATTHIESSEN $P_a$ den Vergleichen zugrunde gelegt und kurz mit $P$ bezeichnet.

Die von den verschiedenen Forschern gegebenen Daten sind in der Weise verwertet, dafs aus den mitgeteilten Tabellen, Figuren oder Gleichungen die Werte $W_0$ und $W_{100}$ entnommen und daraus nach Gl. (4) $P_a$ berechnet ist.

Für die reinen Metalle gilt angenähert das Gesetz, dafs der spezifische Widerstand derselben beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet und proportional der absoluten Temperatur wächst. In diesem Falle ist

$$\beta = 0$$

$$\alpha = 0.0036630$$

somit:

$$P_z = \alpha \cdot 10^4 = 36.63$$

und nach Gl. (5):

$$P_a = 26.80965.$$

Diesen idealen Werten kommen die an reinen Metallen beobachteten, wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind, nur mehr oder weniger nahe. Sie sind stets zu grofs. $P_a$ schwankt im allgemeinen von 27 bis 31, $P_z$ von 37 bis 45. (Nur bei den magnetischen Metallen, Eisen und Nickel, wird die Abweichung weit erheblicher.) Die Abweichung der Angaben der einzelnen Beobachter voneinander sind vielfach gröfser als die Differenzen zwischen ihren Angaben für die verschiedenen Metalle. Noch unaufgeklärte Umstände rufen hier grofse Unsicherheit der Mefsresultate hervor. Gröfsere Regelmäfsigkeit dürfen wir also im folgenden auch bei den Legierungen nicht erwarten.

Tabelle 1.

Temperaturkoeffizient der reinen Metalle.

| Metall | $P_a$ | $P_s$ | Gewährsmann |
|---|---|---|---|
| Pb | 28.6 | 40.1 | Jaeger und Disselhorst |
| | 29.9 | 42.7 | Lorenz |
| Sn | 30.2 | 43.3 | " |
| | 31.1 | 45.2 | Dewar und Fleming |
| | 30.0 | 42.9 | Jaeger und Disselhorst |
| | 29.1 | 41.1 | Ihle |
| Bi | 32.2 | 47.5 | Lorenz |
| | 29.7 | 42.2 | Jaeger und Disselhorst |
| | 34.6 | 52.9 | Dewar und Fleming |
| Zn | 27.1 | 37.2 | Jaeger und Disselhorst |
| | 32.8 | 48.8 | Dewar und Fleming |
| Cd | 29.3 | 41.5 | Lorenz |
| Cu | 30.3 | 43.5 | Dewar und Fleming |
| | 28.4 | 39.7 | Jaeger und Disselhorst |
| Ag | 29.3 | 41.5 | Dewar und Fleming |
| | 27.4 | 37.8 | Jaeger und Disselhorst |
| Au | 27.9 | 38.7 | Dewar und Fleming |
| | 28.9 | 40.7 | Ihle |
| | 25.8 | 34.9 | Jaeger und Disselhorst |
| Pt | 26.2 | 35.5 | Dewar und Fleming |
| | 26.5 | 36.1 | Jaeger und Disselhorst |
| Fe | 51.0 | 104.1 | Dewar und Fleming |
| Ni | 38.8 | 63.4 | Fleming |

## Legierungen ohne Mischkrystalle.

Wie in der ersten Arbeit dargelegt wurde, ist bei mischkrystallfreien Legierungen die Leitfähigkeit angenähert linear von der Volumenkonzentration abhängig. Mit der gleichen Annäherung kann in den fünf hierher gehörigen Fällen (die Legierungen Cd-Zn, Cd-Sn, Cd-Pb, Zn-Sn, Sn-Pb) aber auch der Widerstand linear angesehen werden (cf. S. 60), zumal die Differenz der Leitfähigkeiten der betreffenden vier Metalle nicht sehr erheblich ist. Dieses letztere wollen wir der Einfachheit halber annehmen, da ohnehin der Zweck dieser Arbeit nur der ist, erste Näherungsregeln für die Werte des Widerstandes zu gewinnen. Die lineare Ab-

Tabelle 2.
Gemischte Reihe nach MATTHIESSEN und VOGT.

| Legierungen von der Zusammensetzung | $P$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| $Sn_6Pb$ | 30.18 | 0.00389 |
| $Sn_4Cd$ | 28.89 | 0.00408 |
| $Sn_2Zn$ | 30.12 | 0.00388 |
| PbSn | 29.41 | 0.00379 |
| $ZnCd_2$ | 29.86 | 0.00374 |
| $SnCd_4$ | 29.08 | 0.00385 |
| $CdPb_6$ | 27.74 | 0.00351 |

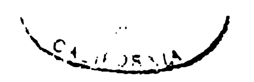
hängigkeit kann nur dann eine allgemeine von der Temperatur unabhängige Eigenschaft sein, wenn die Temperaturkoeffizienten $P$ aller Legierungen einer solchen mischkrystallfreien Reihe konstant und den entsprechenden Werten der reinen Komponenten gleich sind. Diese Forderung, die schon MATTHIESSEN und VOGT (4) aufstellten, bestätigten sie durch eine Reihe von Messungen, welche in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Da der quadratische Koeffizient $\beta$ in diesen Legierungen zufällig nahezu vernachlässigt werden darf, so ist hier auch $\alpha$ annähernd vergleichbar und darum in Tabelle 2 in der letzten Spalte hinzugefügt. Ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, dafs die Schwankungen der Werte sogar weit geringer sind als die der an reinen Metallen gemessenen Zahlen.

Zur Bestätigung der Resultate MATTHIESSENS läfst sich eine Arbeit von WEBER (7) heranziehen. Die aus den mitgeteilten Daten berechneten Werte[1] von $P$ sind in Tabelle 3 zusammengestellt und

Tabelle 3.
Blei-Zinn nach WEBER.

| Gewichts-% Blei | $P$ |
|---|---|
| 0 | 30.0 |
| 10.06 | 29.3 |
| 21.65 | 29.1 |
| 33.47 | 28.7 |
| 40.27 | 29.0 |
| 50.14 | 28.1 |
| 60.01 | 27.4 |
| 100 | 28.6 |

[1] Aus den sehr zahlreichen Daten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate Gleichungen gewonnen mit deren Hilfe $W_0$ und $W_{100}$ intrapoliert werden konnten.



in Figur 2 (S. 67) eingetragen. Es zeigt sich, daſs sie sich innerhalb der Beobachtungsfehler (im Gegensatz zu den anderen Kurven in derselben Figur) zu einer geraden Linie zusammenfassen lassen.

Verwerten wir wieder, wie in der ersten Arbeit, die Erkenntnis, daſs die hier in Rede stehenden Legierungen alle frei sind von Mischkrystallen, so gelangen wir zu dem Satz:

Der Temperaturkoeffizient der mischkrystallfreien Legierungen ist dem der reinen Metalle gleich.

Findet man umgekehrt den Temperaturkoeffizienten $P$ einer Legierung gleich 27 oder gröſser, so enthält dieselbe keine Mischkrystalle (magnetische Legierungen ausgenommen).

Ferner ergibt sich, daſs der Widerstand all dieser Legierungen ebenso wie der der reinen Metalle beim absoluten Nullpunkt verschwinden muſs. Das ist durchaus verständlich, da der Widerstand jedes einzelnen Krystalles der beiden durcheinander liegenden Arten verschwindet. Stellt man sich ein Koordinatensystem her mit den Achsen des Widerstandes (vertikal) der Konzentration (horizontal) und der absoluten Temperatur (normal zur Zeichenebene), so ergibt sich eine flache Schraubenfläche von

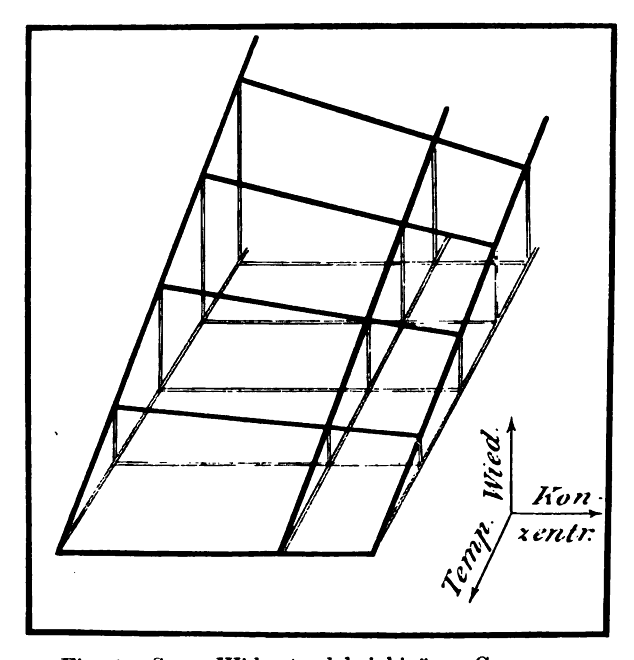



Fig. 1. Spez. Widerstand bei binären Gemengen.

etwa der Gestalt, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Vereinfachend ist dort die Abhängigkeit des Widerstandes sowohl von der Konzentration wie von der Temperatur geradlinig gezeichnet worden. Das Auftreten eines quadratischen Gliedes in der $W$-$t$-Gleichung (Gl. (1) erzeugt eine gröfsere oder geringere Krümmung der $W$-$t$-Geraden nach oben. Tritt eine solche bei den reinen Komponenten auf, so müssen wir sie ebenso bei ihren Legierungen wiederfinden.

## Legierungen mit Mischkrystallen.

### 1. Einige Kurven.

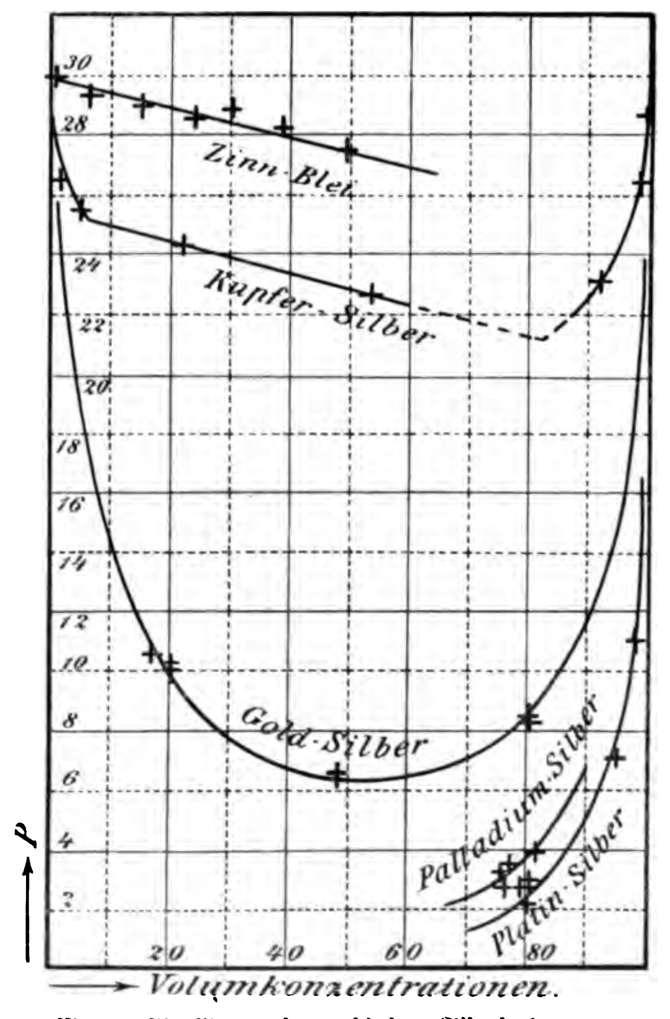



Fig. 2. Blei-Zinn und verschiedene Silberlegierungen.

An Legierungen, welche Mischkrystalle enthalten, sind zahlreiche Messungen des Temperaturkoeffizienten von verschiedenen Forschern

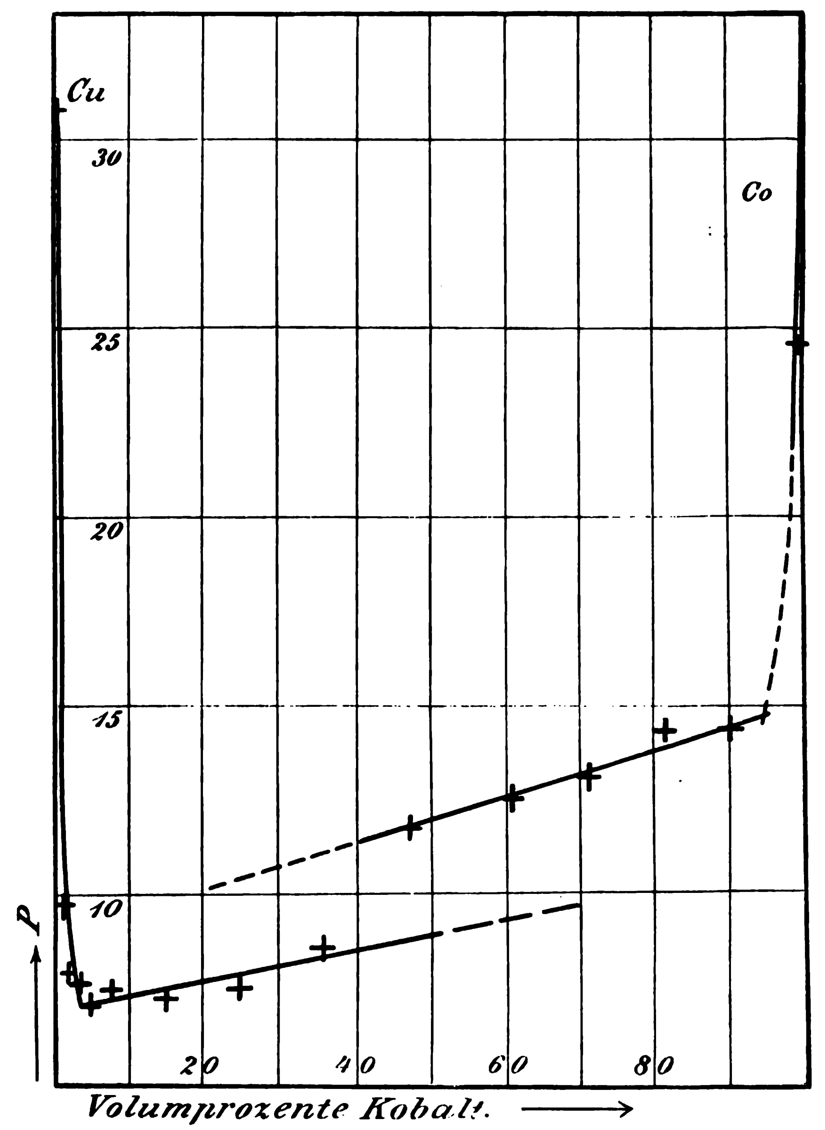



Fig. 3. Kupfer-Kobalt nach Reichhardt.

ausgeführt, doch fehlt es zurzeit noch an zusammenhängenden Untersuchungen vollständiger Reihen. Bislang läſst sich nur der Verlauf weniger Kurven mit einiger Genauigkeit festlegen.

Betreffend einige Legierungen von Silber mit Gold, Kupfer,

trationsgebiete, angenommen und (S. 411) teilweise nachgewiesen worden.

Ferner geben FEUSSNER und LINDECK (14) die Temperaturkoeffizienten einer Reihe Kupfer-Nickel- und Kupfer-Mangan-Legierungen,

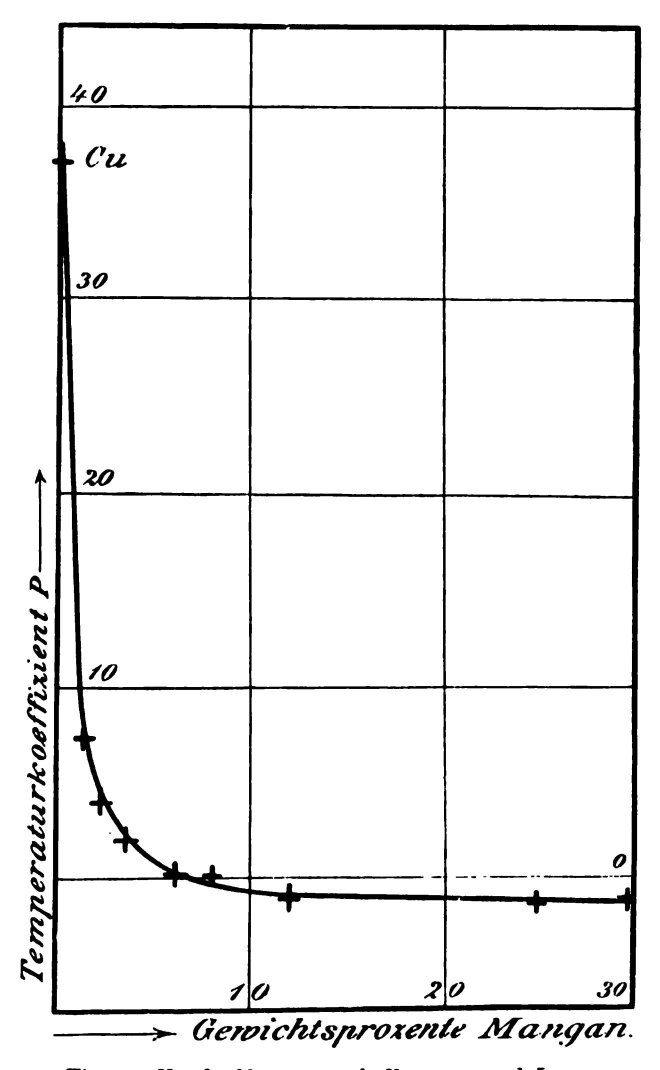



Fig. 6. Kupfer-Mangan nach FEUSSNER und LINDECK.

allerdings in der Fom $\frac{d\,W}{d\,t}$ für eine bestimmte Temperatur (cf. S. 62, Gl. (6) und folgende Zeilen). Da diese Gröfse hier sehr stark von

der Temperatur abhängig ist, und diese Abhängigkeit nicht genau mitgeteilt wird, so liefs sich hier $P$ nicht berechnen. Es sind darum nur in Figg. 5[1] und 6 die von den Verfassern gegebenen Kurven des Temperaturkoeffizienten $\frac{dW}{dt}$ (bei ihnen in anderer Bezeichnungsweise $\alpha$ genannt) in Abhängigkeit von der Konzentration, reproduziert worden. Wir erkennen auch hier wieder die typische Kurvenform mit dem steilen Absturz von beiden reinen Metallen her, obgleich die Gröfse $\frac{dW}{dt}$ nicht mit $P$ identisch ist (cf. S. 62, Gl. (6) und folgende Zeilen). Dafs wir es hier in diesen Legierungen tatsächlich mit Mischkrystallreihen zu tun haben, war schon in der früheren Arbeit besprochen (l. c. S. 404 und 427).

Alle diese Beispiele weisen also gemeinsam darauf hin, dafs sich auf den Kurven, welche die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Konzentration der Legierungen darstellen, ebensoscharf die Existenz von Mischkrystallen und die Grenzen etwaiger Mischungslücken ausprägen, wie in den Leitfähigkeitskurven selbst.

Einen vollgültigen Beweis vermögen allerdings diese immerhin noch wenig zahlreichen Beispiele nicht abzugeben. Ein von Matthiessen gegebenes Gesetz gestattet jedoch auch vereinzelte Angaben, von denen noch eine gröfsere Reihe vorliegt, als Belege heranzuziehen.

### 2. Das Gesetz von Matthiessen.

Nach Matthiessen ist ganz allgemein in jeder binären Legierung das Verhältnis der nach der Mischungsregel berechneten Leitfähigkeit $\varkappa_m$ zu der beobachteten, $\varkappa$, gleich dem Verhältnis des nach der Mischungsregel berechneten Temperaturkoeffizienten $P_m$ zu dem beobachteten $P$. Dieses empirische Gesetz läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = \frac{P_m}{P}. \tag{7}$$

Da nun $P_m$ bei fast allen Metallen nahezu den gleichen Wert $29 \pm 2$ hat, so ergibt sich:

---

[1] Der Wert für reines Nickel (63.4) ist der Untersuchung von Dewar und Fleming entnommen. Der von F. u. L. gegebene Wert bezieht sich offenbar auf unreines Nickel und ist zu klein. Eine Analyse ihres Nickels geben die Verf. im Gegensatz zu den Legierungen nicht.

## Tabelle 4.

Prüfung der Formel Matthiessens.

| Zusammensetzung der Legierung in Vol.-% | | Bemerkungen | $\varkappa \times 10^4$ | $P$ | Gewährsmann | $\varkappa_m \times 10^4$ | $P \frac{\varkappa_m}{\varkappa}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20.14 Ag | 79.86 Au | weich | 12.92 | 10.09 | Matthiessen u. Vogt (4) | 38.9 | 30.49 |
| 20.14 „ | 79.86 „ | hart | 12.78 | 10.21 | „ (4) | 38.83 | 31.0 |
| 47.92 „ | 52.08 „ | weich | 9.38 | 6.49 | „ (1)(4) | 41.72 | 28.9 |
| 47.92 „ | 52.08 „ | hart | 9.37 | 6.71 | „ (1)(4) | 41.72 | 30.6 |
| 80.14 „ | 19.86 „ | weich | 13.27 | 8.23 | „ (4) | 45.07 | 28.0 |
| 80.14 „ | 19.86 „ | hart | 13.25 | 8.44 | „ (4) | 45.07 | 29.6 |
| 16.9 „ | 83.1 „ | | 10.6 | 10.23 | Dewar und Fleming (12) | 49.32 | 31.7 |
| 80.83 Cu | 19.17 „ | | 12.58 | 8.07 | Matthiessen u. Vogt (4) | 45.12 | 28.9 |
| 99.29 „ | 0.71 „ | | 41.50 | 25.90 | „ (4) | 47.03 | 29.4 |
| 1.37 „ | 98.63 „ | | 29.23 | 21.87 | „ (4) | 36.89 | 27.6 |
| 18.34 „ | 81.66 „ | | 9.93 | 7.41 | „ (4) | 38.64 | 28.9 |
| 1.65 Ag | 98.35 Cu | | 43.88 | 26.50 | „ (4) | 47.10 | 28.5 |
| 4.83 „ | 95.17 „ | | 40.84 | 25.57 | „ (4) | 47 10 | 29.5 |
| 22.36 „ | 77.64 „ | | 35.24 | 24.29 | „ (4) | 47.11 | 32.5 |
| 53.33 „ | 46.67 „ | | 38.60 | 22.75 | „ (4) | 47.11 | 27.7 |
| 91.75 „ | 8.25 „ | | 41.12 | 23.17 | „ (4) | 47.12 | 26.6 |
| 98.47 „ | 1.53 „ | | 47.88 | 26.51 | „ (4) | 47.12 | 26.1 |
| 76.72 „ | 23.28 Pd | | 5.48 | 3.40 | Matthiessen (3) | 53.4 | 23.7 |
| 81.15 „ | 18.85 „ | | 6.69 | 2.92 | Dewar und Fleming (11) | 56.0 | 24.4 |
| 80.35 „ | 19.65 Pt | | 4.32 | 3.10 | Matthiessen u. Vogt (3) (4) | 39.54 | 28.3 |
| 94.95 „ | 5.05 „ | | 11.18 | 7.08 | „ (3)(4) | 45.18 | 28.6 |
| 97.49 „ | 2.51 „ | | 18.72 | 11.29 | „ (3)(4) | 46.16 | 27.9 |
| 83.9 „ | 16.1 „ | | 3.17 | 2.21 | Dewar u. Fleming (12) | 57.5 | 40.0 |
| 83.9 „ | 16.1 „ | | 3.73 | 2.08 | „ (11) | 57.5 | 32.1 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21.6 Ir | 78.4 „ | | 3.41 | 6.29 | „ (11) | 13.6 | 25.1 |
| 21.6 „ | 78.4 „ | | 3.24 | 6.93 | „ (12) | 13.6 | (29.0) |
| 34.9 „ | 65.1 „ | | 3.028 | 5.88 | Matthiessen (2) | 16.3 | 31.6 |
| 16 Rh | 84 Pt | | 4.73 | 12.6 | Dewar und Fleming (12) | 8.5 | 22.7 |
| 16 „ | 84 „ | | 7.29 | 25.5 | „ (11) | 8.5 | (29.7) |
| 16 „ | 84 „ | | 3.0 | 10.8 | Le Chatelier (10) | 8.5 | 30.6 |
| 99.54 Cu | 0.46 Fe | | 22.42 | 13.44 | Matthiessen und Vogt (4) | 46.89 | 29.3 |
| 80 „ | 20 Ni | | 2.38 | 2.2 | Le Chatelier (10) | 54 | 49.9 |
| 25 Ni | 75 Fe | unmagnetisch | 10.3 | 8.5 | „ (10) | 12.2 | 84.6 |
| 25 „ | 75 „ | magnetisch | 1.725 | 16.0 | „ (10) | 12.2 | 113 |
| 24 „ | 75 „ | unmagnetisch | 1.39 | 8.86 | Hopkinson (9) | 12.2 | 77.8 |
| 24 „ | 75 „ | magnetisch | 1.92 | 11.86 | „ (9) | 12.2 | 75.4 |
| 4.35 „ | 95.65 „ | | 3.39 | 16.3<br>17.6 | Dewar und Fleming (12) | 12.86 | 61.8<br>66.7 |
| 98.43 Cu | 1.57 Co | | 14.8 | 10.22 | Reichhardt (16) | 63.2 | 43.7 |
| 98.0 „ | 2.0 „ | | 11.35 | 7.91 | „ | 63 | 43.9 |
| 96.75 „ | 3.25 „ | | 10.6 | 7.13 | „ | 62.4 | 42.0 |
| 95.7 „ | 4.3 „ | | 10.6 | 7.16 | „ | 61.9 | 41.8 |
| 96.75 „ | 3.25 „ | | 11.7 | 7.58 | „ | 62.4 | 40.5 |
| 93.0 „ | 7.0 „ | | 9.98 | 7.42 | „ | 60.5 | 45.0 |
| 85.5 „ | 14.5 „ | | 9.93 | 7.20 | „ | 56.5 | 40.2 |
| 75.5 „ | 24.5 „ | | 8.75 | 7.55 | „ | 51.7 | 44.6 |
| 64.6 „ | 35.4 „ | | 8.26 | 8.55 | „ | 46.3 | 47.9 |
| 52.3 „ | 47.7 „ | | 8.82 | 11.65 | „ | 40.2 | 53.1 |
| 39.5 „ | 60.5 „ | | 7.75 | 12.50 | „ | 33.8 | 54.5 |
| 28.7 „ | 71.3 „ | | 6.77 | 13.05 | „ | 28.4 | 54.7 |
| 18.8 „ | 81.2 „ | | 6.03 | 14.24 | „ | 23.4 | 55.3 |
| 9.6 „ | 90.4 „ | | 4.11 | 14.32 | „ | 18.8 | 65.5 |
| 0.2 „ | 99.8 „ | | 10.3 | 24.6 | „ | 14.1 | 33.7 |
| 78 Al | 22 Zn | | 17.95 | 23.4 | Sturm (17) | 21.4 | 27.9 |

$$\frac{\varkappa_m P}{\varkappa} = P_m = 29 \pm 2\,, \tag{7a}$$

d. h. der Temperaturkoeffizient einer beliebigen Legierung multipliziert mit dem ihm eigenen Quotienten der berechneten und tatsächlichen Leitfähigkeit mufs immer wieder dieselbe Konstante ergeben.

Die Richtigkeit dieser Beziehung, die MATTHIESSEN selbst schon an einer Reihe von eigenen Messungen bestätigt fand, ist nun auch an den späteren Daten, die wir DEWAR und FLEMING (11), (12), LE CHATELIER (10), HOPKINSON (9), REICHHARDT (16) und STURM (17)[1] verdanken, nachgeprüft worden. Die diesbezüglichen Daten sind in Tab. 4 zusammengefafst. Wir finden in zwei Vertikalkolumnen die beobachteten Werte $\varkappa$ und $P$, in einer weiteren $\varkappa_m$, nach der Mischungsregel berechnet, eingetragen. In der letzten Kolumne sind die Werte angegeben, die sich aus den vorigen nach Gl. (7a) berechnen lassen. Die Werte $\varkappa$ und $\varkappa_m$ beziehen sich bei MATTHIESSEN und VOGT (4) auf die Temperatur von 100°, bei allen anderen auf 0°. REICHHART gibt den mittleren Temperaturkoeffizienten von 0—150° (bei ihm $\alpha$ genannt), so dafs sich $P_\varkappa$ und weiter $P$ unmittelbar ergaben. Von STURM (17) (Al-Zn) konnte nur ein Wert berücksichtigt werden, da nur dieser eine Legierung betrifft, die durch sorgfältiges Anlassen in einen stabilen Zustand übergeführt wurde.

Bei Durchsicht der Werte der letzten Kolumne findet man abweichend hohe Werte nur für die Legierungen mit magnetischen Metallen, besonders Eisen-Nickel. Das darf jedoch durchaus nicht wunder nehmen, da für diese Metalle selbst $P$ 104.1 und 63.4 (cf. Tab. 1) beträgt. Im übrigen aber ist eine deutliche Konstanz nicht zu verkennen, besonders nicht, wenn man in Betracht zieht, dafs geringe Fehler in den Angaben der in aufserordentlich weiten Grenzen schwankenden $P$- und $\varkappa$-Werte und der Konzentrationen grofse Differenzen bei der Berechnung des Endwertes hervorrufen.

Die beiden eingeklammerten Platin-Iridum- und Platin-Rhodiumwerte sind frei angenommen, da die Leitfähigkeiten des reinen Rhodiums und Platins nicht bekannt sind. Daraus ergaben sich die

[1] Nicht verwerten liefsen sich hier einige weitere Daten von MAC GREGOR und KNOTT (6), weil diese Autoren die absoluten Werte der gemessenen Leitfähigkeiten nicht mitteilen.

Werte der anderen Glieder dieser Legierungen. Die Angaben von LE CHATELIER und DEWAR und FLEMING bezüglich Mangan-Eisen liefsen sich nicht verwerten, da sie nur eine einzelne Legierung betreffen.

Jedenfalls ergibt sich wohl einwandfrei das Vorhandensein einer Proportionalität der Erniedrigung von $\varkappa$ und $P$, wenn sich auch vielleicht einige Modifizierungen des Gesetzes von MATTHIESSEN späterhin noch ergeben mögen.

Zu bemerken bleibt, dafs dieses Gesetz auch die mischkrystallfreien Legierungen mit einbegreift. Für diese ist:

$$\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = 1,$$

folglich nach Gl. (7)

$$P = P_m = 29 \pm 2,$$

was wir bestätigt fanden.

Sodann stellt MATTHIESSEN in einer Tabelle (l. c. S. 45, Tab. 12) eine Reihe von Legierungen zusammen, die sich seinem Gesetze nicht fügten. Diese Ausnahmen sind jedoch nur scheinbare. Nachdem wir heute wissen, dafs alle diese Legierungen Verbindungen enthalten, ist es selbstverständlich, dafs den Berechnungen von $\varkappa_m$ und $P_m$ die den vorhandenen Verbindungen zukommenden $P$- und $\varkappa$-Werte zugrunde zu legen sind. MATTHIESSEN, der von der Existenz dieser Verbindungen noch nichts wufste, gelangte daher zu falschen Berechnungen. Hierauf wird noch weiter unten eingegangen werden.

Von BARUS (8) sind Einwendungen gegen die Formeln MATTHIESSENs erhoben und andere Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit der Legierungen und ihrem Temperaturkoeffizienten aufgestellt worden. Auf diese Kontroverse soll an anderer Stelle eingegangen werden. Hier sei nur angeführt, dafs die Widersprüche zwischen beiden Forschern sich ohne Schwierigkeit beseitigen lassen. BARUS greift gewisse Gruppen von Legierungen heraus und es gelingt ihm, für diese gemeinsame Gleichungen aufzustellen, welche von denjenigen MATTHIESSENs stark abweichen, ihnen gleichwohl nicht widerstreiten, sondern sogar eine wertvolle Bestätigung derselben ergeben.

### 3. Folgerungen.

Nehmen wir nach dem Vorausgegangenen das Gesetz MATTHIESSENs als erwiesen an, so gelangen wir zu dem Schlufs, dafs

nicht allein, wie die weiter oben mitgeteilten Kurven der Temperaturkoeffizienten andeuteten, die $P$-Kurven den $\varkappa$-Kurven ähnlich sind, sondern sie stehen sogar in gesetzmäfsiger Beziehung zueinander: Die Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten ist der Leitfähigkeitserniedrigung gleich.

Die $\varkappa_m$- und $P_m$-Werte sind dargestellt durch gerade Linien, die die Werte der reinen Komponenten verbinden. Bei Gegenwart von Mischkrystallen tritt in jeder Legierung eine ihr eigentümliche Verkürzung der Ordinaten dieser geraden Linien ein. Die Verkürzung ist stets für die Leitfähigkeit und für den Temperaturkoeffizienten die gleiche. Daher entspricht die tatsächliche Kurve des Temperaturkoeffizienten genau der der Leitfähigkeit selbst.

Nachdem also in der vorangegangenen Arbeit, gesetzmäfsige Zusammenhänge zwischen dem Auftreten von Mischkrystallen und der Leitfähigkeit aufgestellt waren, führt der von Matthiessen gegebene Zusammenhang der Leitfähigkeit mit ihrem Temperaturkoeffizienten ohne weiteres zu analogen Beziehungen auch zwischen dem letzteren und der Konstitution.

Diese lassen sich in folgender Weise formulieren:

Die Kurven des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit binärer Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, fallen von den Werten der reinen Komponenten zuerst sehr steil ab, und haben gegen die Mitte zu ein sehr flaches Minimum, derart, dafs Zusatz einer gewissen Menge eines zweiten Metalls zum ersten zuerst eine ungleich stärkere Erniedrigung der Leitfähigkeit hervorruft als der gleiche Zusatz bei schon erreichtem höheren Gehalt.

Bei begrenzter Mischbarkeit im krystallisierten Zustande entsprechen den Sättigungskonzentrationen zwei Knicke in der Kurve des Temperaturkoeffizienten. Zwischen den Knicken verläuft die Kurve geradlinig wie bei Gemengen reiner Krystalle.

---

Durch Einführung des spez. Widerstandes, $W$, statt der Leitfähigkeit, erhält Matthiessen aus Gleichung (7):

$$P \cdot W = P_m \cdot W_m, \tag{8}$$

wofür sich nach Gleichung (3) (S. 61) setzen läfst:

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_{100}} W = \frac{W_{m100} - W_{m0}}{W_{m100}} W_m .$$

Denkt man sich $W$ und $W_m$ bei 100° genommen, so folgt:

$$W_{100m} - W_{0m} = W_{100} - W_0 , \tag{9}$$

d. h.: die absolute beobachtete Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur ist der berechenbaren gleich: was sich auch weiter formulieren läfst: die absolute Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur läfst sich für alle binären Legierungen, ob sie Mischkrystalle enthalten oder nicht, annähernd nach der Mischungsregel aus den Werten der reinen Komponenten berechnen:

Ferner läfst sich Gleichung (9) auch schreiben:

$$W_{100} - W_{100m} = W_0 - W_{0m} . \tag{10}$$

$W_{100}$ und $W_0$ sind darin der gesamte tatsächliche Widerstand der Legierung, $W_{100m}$ und $W_{0m}$ derjenige Widerstand, der ihr bei Abwesenheit von Mischkrystallen zukommen würde. Die Differenzen in Gleichung (10) lassen sich also deuten als ein Widerstand, der durch das Vorhandensein von Mischkrystallen hervorgerufen wird und sich dem ursprünglichen zuaddiert. Gl. (10) besagt nun, dafs dieser Widerstand von der Temperatur unabhängig ist.

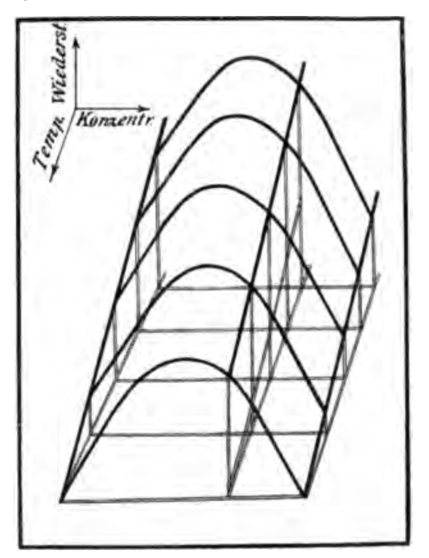


Fig. 7. Widerstand bei Mischkrystallen.

Dieses wichtige Resultat ist in Fig. 7 in räumlichen Koordinaten veranschaulicht. Der Raumkörper, der den nach der Mischungsregel berechenbaren ursprünglichen Widerstand repräsentiert, ist derselbe wie der in Fig. 1 dargestellte. Der bei Mischkrystallen hinzutretende Widerstand überlagert ihn in Form eines Tonnengewölbes.

Hiergegen liefse sich nun der Einwand erheben, dafs dieses Resultat nur durch eine Extrapolation aus den im Intervall von 0° bis 100° gültigen Gesetzmäfsigkeiten gewonnen sei, und dafs vielleicht die Konstanz von $W - W_m$ im Intervall von 0° bis −273° nicht bestehen bliebe.

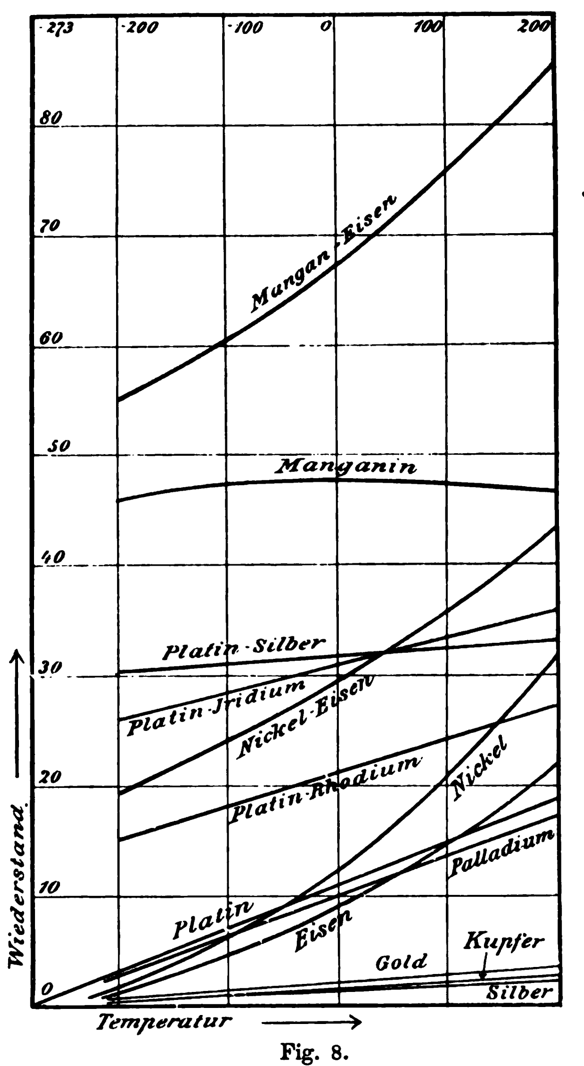



Fig. 8.

Hier lassen sich jedoch die Messungen von Dewar und Fleming (11)(12) als Stichproben anführen, welche bis etwa −200° durchgeführt wurden und allgemein ergaben, dafs die Konstanz von $W - W_m$ in diesem ganzen Temperaturgebiet gewahrt bleibt, obgleich häufig in vielen Fällen $W$ ein Vielfaches von $W_m$ betrug. Fig. 8, die einer von den genannten Forschern mitgeteilten Kurventafel entlehnt ist, veranschaulicht wohl deutlich die Unmöglichkeit die experimentell festgelegten Kurven in kontinuierlichem Zuge bei der Temperatur −273° den Widerstand Null erreichen zu lassen.

Das Resultat ist bemerkenswert: Die bei Mischkrystallen beobachtete Erhöhung des Widerstandes kommt nicht dadurch zustande, dafs der ursprüngliche, berechenbare Widerstand durch einen gewissen Faktor vergröfsert erscheint, sondern er addiert sich dem-

selben zu, zeigt sich durchaus von ihm unabhängig, variiert nicht mit der Temperatur und bleibt auch beim absoluten Nullpunkt unvermindert bestehen, bei welchem den Metallen, aus denen der betr. Mischkrystall besteht, ein Widerstand an sich nicht mehr zukommt. Auf irgendeine Weise ruft also der Umstand an sich, dafs in einem solchen Mischkrystall zwei verschiedene Molekelarten (oder Atomarten) vorhanden sind, einen elektrischen Widerstand hervor. Vielfach ist aus dem Verschwinden des Widerstandes der reinen Metalle beim absoluten Nullpunkt geschlossen worden, dafs den Metallen an sich ein Widerstand nicht zukommt, sondern nur dadurch in ihnen erzeugt wird, dafs sie eine bestimmte Temperatur besitzen. Im selben Sinne ruft nach dieser Untersuchung ebenso wie die Temperatur auch innere Inhomogenität in einem Mischkrystall elektrischen Widerstand hervor.

Das in Fig. 8 gegebene Raumdiagramm bedarf für die Fälle begrenzter Mischbarkeit im krystallisierten Zustande nur geringer Modifikation. So wie bei einer gegebenen Temperatur die Sättigungskonzentrationen durch Knicke mit zwischenliegendem geraden Kurvenstück sich ausprägen, so erscheint analog im Raumdiagramm das Tonnengewölbe durch ein flaches Dach abgeplattet, dessen Erhebung über der unteren Schraubenfläche wiederum konstant bleibt. (Ausnahmen treten hier natürlich dann auf, wenn die Sättigungskonzentrationen sich mit der Temperatur verschieben.)

#### 4. Ausnahmen von Matthiessens Regel.

Aus der Gleichung

$$\frac{x}{x_m} = \frac{P_a}{P_{am}}$$

folgt, dafs $P_a$ und $P_{am}$ stets das gleiche Vorzeichen besitzen müssen. Da also alle reinen Metalle einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen, dürfte auch bei Legierungen ein negativer Temperaturkoeffizient nicht auftreten.

Nun ist jedoch bekannt, dafs der spez. Widerstand der (allerdings ternären) Manganinlegierungen bei steigender Temperatur ein Maximum erreicht und dann wieder fällt. Dieselbe Erscheinung tritt nach den Untersuchungen von Feussner und Lindeck (14) bei den Kupfer-Nickel- und Kupfer-Manganlegierungen auf, wie die ihrer Arbeit entnommenen Figg. 5 und 6 zeigen. Besonders deutlich zeigt Fig. 9, welche den spez. Widerstand in Abhängigkeit von

der Temperatur für mehrere Kupfer-Manganlegierungen gibt, deutlich, dafs hier nicht zufällige Unregelmäfsigkeiten vorliegen. Die Kurven, bei geringem Mangangehalt noch nahezu gerade Linien, gehen mehr und mehr in eine parabolische Gestalt über.[1]

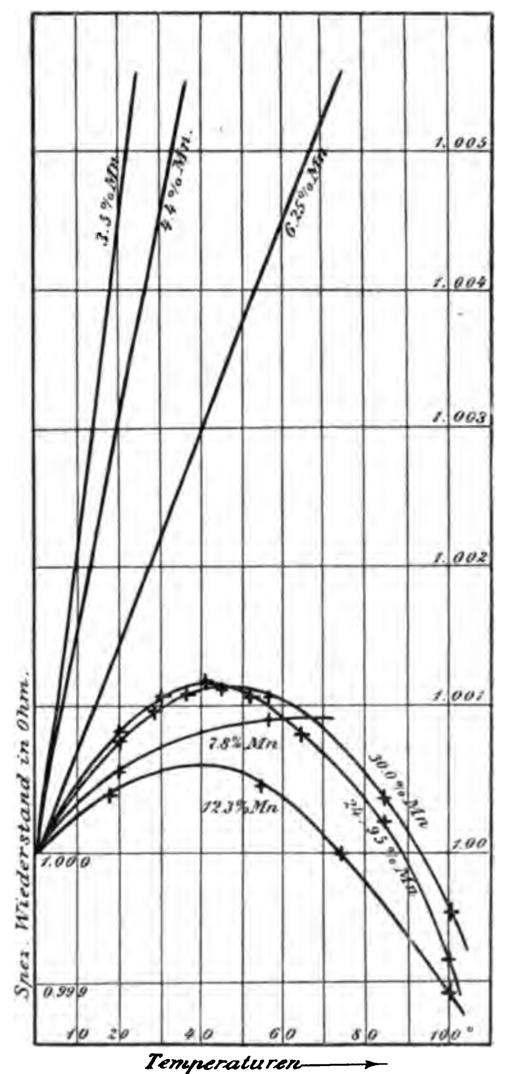



Fig. 9. Widerstand der Kupfer-Manganlegierungen nach Feussner u. Lindeck.

Trotz dieser Abweichung von Matthiessens Regel ist die typische Form der $P$-Kurven gewahrt geblieben, wie die Figuren 5 und 6 schon zeigten.

Unter den in Fig. 8 wiedergegebenen $W$-$t$-Kurven nach Dewar und Fleming findet sich eine, die sich auf Manganin bezieht. Auch sie weist ein Maximum, also bei höheren Temperaturen negativen Temperaturkoeffizienten auf. Bei tiefen Temperaturen verläuft sie regelmäfsig und den anderen Kurven analog. Es ist wahrscheinlich, dafs bei hohen Temperaturen alle Kurven mehr oder weniger Abweichungen von den gegebenen Gesetzen zeigen mögen,[1] nicht aber bei tiefen, so dafs die wichtigsten Folgerungen allgemeine Gültigkeit behalten.

[1] Die allmählichen Übergänge bei höheren Temperaturen von geraden Linien zu parabolischen Formen erinnert an die analogen Erscheinungen bei den Kurven der Thermokräfte (vergl. z. B. Dewar und Fleming, was vielleicht nicht uninteressant ist in Anbetracht der mannigfachen, zum Teil erfolgreichen Versuche, Thermokräfte und Leitfähigkeit gesetzmäfsig zu verknüpfen.

## Legierungen mit Verbindungen.

Schon bei den Untersuchungen über die Leitfähigkeit konnten die gefundenen Gesetzmäfsigkeiten auf diejenigen Legierungen, in denen Verbindungen vorhanden sind, ausgedehnt werden, wenn das Zustandsdiagramm durch Schnitte entsprechend den vorhandenen Verbindungen in Teildiagramme zerlegt gedacht wurde.

Ebenso soll hier verfahren werden.

Um die Regel Matthiessens auch an diesen Fällen erproben zu können, müssen zur Berechnung von $P_m$ und $\varkappa_m$ in jedem Teildiagramm die $P$- und $\varkappa$-Werte, welche den betr. Verbindungen zukommen, zugrunde gelegt werden. Nun aber ist bei den relativ wenigen hierher gehörigen Legierungen der $\varkappa$-Wert der in Betracht kommenden Verbindung häufig, der $P$-Wert stets unbekannt.

Es läfst sich nicht a priori sagen, ob der den reinen Metallen zukommende Wert $P = 29 \pm 2$ auch den Metallverbindungen eigen ist. Einige Angaben von Matthiessen, welche sich auf Legierungen von Zinn mit Gold, Silber und Kupfer beziehen, gestatten eine Extrapolation. Wir wissen, durch Untersuchungen von Vogel, Petrenko und Heycock und Neville (cf. die Zitate am Schlufs der vorangegangenen Arbeit), dafs die Legierungen aus mischkrystallfreien Gemengen von Zinn mit den Verbindungen $AuSn_4$, $Ag_3Sn$ und CuSn bestehen. Setzen wir voraus, dafs auch hier, wie sonst in mischkrystallfreien Legierungen $P$ linear von der Konzentration abhängt, so gelangen wir zu einer Extrapolation des $P$-Wertes der Verbindungen selbst. Nach der Zusammenstellung der erhaltenen Werte in Tabelle 5 scheint der Temperaturkoeffizient der Metall-

Tabelle 5.

| Legierung | Gewährsmann | $P$ |
|---|---|---|
| Sn | Matthiessen und Vogt | 30.1 |
| 3.48 Vol.-% Ag | „ | 30.00 |
| 24.49 „ „ | „ | 29.18 |
| $SnAg_3$ | (extrapoliert) | 26.8 |
| 6.43 Vol.-% Cu | Matthiessen und Vogt | 28.71 |
| 16.4 „ „ | „ | 26.24 |
| CuSn | (extrapoliert) | 22.0 |
| 9.68 Vol.-% Au | Matthiessen und Vogt | 24.20 |
| 20.46 „ „ | „ | 22.90 |
| $AuSn_4$ | (extrapoliert) | 22.4 |

verbindungen, wenn auch nicht sehr viel, so doch deutlich geringer zu sein, als der der reinen Metalle. Der spez. Widerstand der Verbindungen verschwindet beim absoluten Nullpunkt nicht, und wir können sagen, dafs: Ebenso wie den metallischen Mischkrystallen ein spez. Mischkrystallwiderstand zukommt, so auch ganz analog den Metallverbindungen ein spez. „Verbindungswiderstand“ zukommt, der den Komponenten an sich nicht eigen ist, sondern in der Verbindung dadurch hervorgerufen wird, dafs verschiedene Atome im Molekül vorhanden sind.

Einige weitere Daten betr. Legierungen, die Verbindungen enthalten, wie Silber-Blei, Silber-Aluminium, Kupfer-Aluminium, Titan-Aluminium, Arsen-Kupfer, Phosphor-Kupfer, Zinn-Kupfer, Eisen-Silicium, Eisen-Gold [cf. Dewar (11) (12), Weber (7), Matthiessen (4), Le Chatelier (10)], sind vorerst nicht verwertbar, da diese zugleich Mischkrystalle enthalten und die nötigen weiteren Daten bezüglich der Formeln der betreffenden Verbindungen und ihrer $P$- und $\varkappa$-Werte noch fehlen.

Sehr zahlreiche Daten hingegen besitzen wir bezüglich der Kupfer-Zinklegierungen mit 0—50 $^0/_0$ Zn durch Matthiessen und Vogt (4) und Haas (13).[1] Aus der Leitfähigkeitskurve ergab sich in der früheren Arbeit (l. c. S. 419 und 420), dafs die von 47 bis etwa 50 $^0/_0$ Zink sich erstreckende Mischkrystallreihe, die durch Shepheard mit Hilfe der mikrographischen Analyse nachgewiesen wurde, eine Verbindung enthalten mufs. Wenn dieser eine einfache Formel zukommt, so kann dieselbe nur CuZn sein. Demnach sind die untersuchten Kupfer-Zinklegierungen mit weniger als 50 $^0/_0$ Zn als Legierungen von Kupfer mit der Verbindung CuZn aufgefafst und die mitgeteilten Gewichts- und Atomprozente in Volumprozente CuZn umgerechnet worden mit Hilfe der von Maey (Zeitschr. f. physikal. Chem. **38** (01) 289, 292) mitgeteilten spez. Gewichte. In Tabelle 6 sind die Volumprozente CuZn mit den zugehörigen Werten des Temperaturkoeffizienten vereinigt und in Fig. 10 graphisch dargestellt.

Die durch die Punkte hindurchgelegte Kurve zeigt einen deutlichen Knick bei 76 Volumprozenten CuZn. Bei dieser Konzentration fand in der Tat Shepheard die Mischungsgrenze einer von hier bis zum Kupfer sich erstreckenden Mischkrystallreihe. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten fällt in diesem Intervall vom

[1] Angaben von Le Chatelier (10), Ihle (15) und Benoit (5) stehen vereinzelt und sind darum hier nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.

| Gewährsmann | I Gew.-% Zn | II Vol.-% CuZn | III $P$ | IV $P_m$ | V $\varkappa_m$ ($W$ linear angenommen) | VI $\varkappa$ | VII $P$ ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Haas | 0 | 0 | 30.2 | 30.2 | 63.1 | 63.1 | 30.2 |
| | 0.71 | 1.53 | 27.1 | 30.23 | 62.0 | 54.56 | 26.6 |
| | 1.56 | 3.42 | 24.1 | 30.265 | 60.8 | 46.88 | 23.3 |
| | 3.07 | 6.59 | 22.6 | 30.33 | 58.8 | 42.16 | 21.75 |
| | 5.51 | 11.8 | 19.25 | 30.43 | 55.8 | 33.22 | 18.1 |
| | 9.08 | 19.3 | 16.9 | 30.58 | 52.0 | 27.49 | 16.2 |
| | 18.02 | 37.7 | 14.48 | 30.95 | 44.6 | 21.00 | 14.6 |
| | 20.29 | 42.3 | 14.08 | 31.06 | 43.0 | 19.75 | 14.3 |
| | 22.71 | 47.0 | 13.86 | 31.15 | 41.5 | 18.44 | 13.85 |
| | 28.16 | 57.8 | 13.67 | 31.37 | 38.5 | 17.16 | 14.0 |
| | 34.23 | 69.5 | 13.64 | 31.63 | 35.7 | 15.87 | 14.05 |
| | 40.28 | 80.9 | 17.48 | 31.88 | 33.3 | 17.27 | 16.6 |
| | 42.55 | 85.1 | 19.23 | 31.97 | 32.5 | 18.84 | 18.4 |
| | 45.19 | 89.9 | 22.17 | 32.08 | 31.7 | 21.22 | 21.5 |
| | 46.85 | 92.7 | 23.7 | 32.15 | 31.2 | 23.18 | 23.9 |
| | Vol.-% Zn | | | | | | |
| Matthiessen | 5.03 | 8.89 | 20.61 | 29.4 | 57.5 | 40.252 | 20.6 |
| | 10.88 | 22.83 | 17.41 | 28.1 | 50.4 | 31.289 | 19.0 |
| | 23.61 | 42.2 | 12.80 | 28.8 | 43.0 | 14.200 | 10.3 |
| | 29.45 | 52.5 | 11.49 | 31.43 | 40.0 | 14.472 | 11.4 |
| | 42.06 | 75.3 | 12.40 | 29.4 | 34.5 | 14.528 | 12.4 |

Kupfer steil ab. Bei höheren Zinkkonzentrationen entspricht der Mischungslücke ein geradliniges Stück der $P$-Kurve. Bei mehr als 93 % CuZn ist dann wieder ein steilerer Anstieg der Kurve zu erwarten (etwa wie in der Figur punktiert angedeutet), doch fehlen hier die Messungen.

In diesem Beispiel entspricht also auch bei Gegenwart einer Verbindung die Gestalt der $P$-Kurve den oben gegebenen allgemeinen Regeln.

Zu prüfen bleibt, ob auch darüber hinaus die von Matthiessen gegebene quantitative Beziehung zur Leitfähigkeit selber gültig bleibt. Zu diesem Zwecke ist die Leitfähigkeit der Verbindung CuZn gemäfs Fig. 17 in der vorangegangenen Arbeit mit Hilfe einer geringen Extrapolation zu $30 \times 10^{-4}$ und der Temperaturkoeffizient derselben versuchsweise zu 31 angenommen worden. Mit Hilfe dieser Werte sind für die einzelnen Legierungen $P_m$ und $\varkappa_m$ berechnet und in Kolumne IV und V der Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Kolumne VI enthält aufserdem die Leitfähigkeitswerte derselben Legierungen, wie sie von den Verfassern mitgeteilt sind, und schon in der vorangegangenen Arbeit zur Konstruktion der Leit-

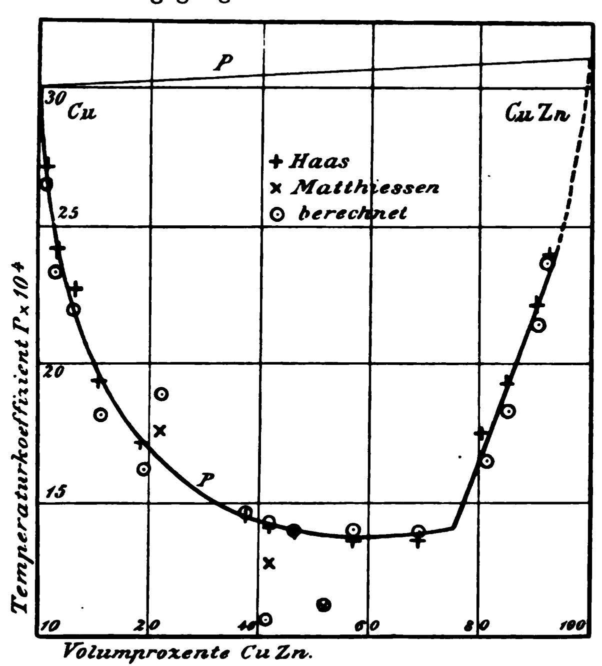



Fig. 10. Die Legierungen Cu-CuZn.

fähigkeitskurve dienten. Aus diesen Werten wurden durch Multiplikation mit dem Quotienten $\frac{P_m}{x_m}$ gemäfs einer Umformung von MATTHIESSENS Gleichung:

$$P = x \frac{P_m}{x_m}$$

$P$ berechnet. Die Resultate sind in Kolumne VII gegeben und in Fig. 10 als kleine Kreise eingetragen. Es zeigt sich, dafs sie sich gleichfalls der Kurve gut anschliefsen, dafs hier also MATTHIESSENS Regel auch bei der Anwendung auf Legierungen mit Verbindungen sich bewährt.

## Zusammenfassung.

Die von MATTHIESSEN gegebenen Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit und ihrem Temperaturkoeffizienten werden durch die späteren Messungen anderer Autoren bestätigt. Bei sinnentsprechender Erweiterung läfst sich das Gesetz sogar auf diejenigen

Legierungen anwenden, die Verbindungen enthalten. Dadurch klären sich Ausnahmen auf, die MATTHIESSEN selbst von seinem Gesetz machen zu müssen glaubte, und fallen fort.

Ausnahmen bilden nur einige Legierungen mit negativen Temperaturkoeffizienten (cf. S. 79). Die charakteristische allgemeine Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bleibt jedoch auch hier gewahrt.

Ganz allgemein läfst sich sagen: Es besteht mit wenigen Ausnahmen Proportionalität zwischen den Leitfähigkeiten der verschiedenen Legierungen zweier Komponenten und den zugehörigen Temperaturkoeffizienten, auch dann, wenn Mischkrystalle und Verbindungen in beliebiger Ausdehnung und Anzahl vorliegen, und ferner: Ausnahmslos entspricht die Gestalt der Kurven des Temperaturkoeffizienten genau der Gestalt der Kurven der Leitfähigkeit.

Der den Rechnungen zugrunde gelegte Ausdruck $P$ bedeutet allerdings nur ein Provisorium. Das gewählte Temperaturintervall von 0—100° war beliebig, ebenso wie die Wahl von $P_a$ statt $P_t$ (cf. S. 4). Bei genauerem Studium der vorliegenden Regeln dürften $\alpha$ und $\beta$ gesondert zu betrachten sein.

Durch diese Gesetzmäfsigkeiten gelangen wir von den früher gegebenen Zusammenhängen zwischen der Konstitution und der Leitfähigkeit der Legierungen zu solchen auch zwischen der Konstitution und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Aus den Kurven der Temperaturkoeffizienten lassen sich ebenso entsprechend den Knicken die Konzentrationen der gesättigten Mischkrystalle und der Verbindungen, aus dem geradlinigen oder stark gekrümmten Verlauf der einzelnen Kurvenstücke das Vorhandensein zweier oder nur einer Krystallart erkennen, wie aus den Kurven der Leitfähig keiten selbst.

Dieses Ergebnis besitzt eine wertvolle praktische Anwendung:

Die direkten Methoden der Widerstandsmessung sind häufig nicht anwendbar, weil die Sprödigkeit vieler Legierungen das Ausziehen von Drähten nicht gestattet, auch die Herstellung von gröfseren gegossenen Stäben ohne Saigerungen, Risse usw. nicht gelingt. Auch die indirekten Methoden versagen nur allzuoft bei den brüchigen Legierungen,[1] bei denen die Herstellung kleiner

[1] Gerade die Metallverbindungen sind allgemein durch höhere Sprödigkeit ausgezeichnet.

Stückchen von exakt definierten mechanischen Dimensionen unmöglich ist.

Nunmehr genügt es jedoch, unter Verzicht auf den absoluten Betrag der Leitfähigkeit einer Legierung, nur deren Temperaturkoeffizienten $P$ experimentell festzustellen. Zwei Widerstandsmessungen in beliebigem Maſse bei 0° und 100° liefern nach der Gleichung:

$$P = \frac{W_{100} - W_0}{W_{100}}$$

die Werte von $P$, und die aus diesen gebildete Kurve gibt die gesuchten Aufschlüsse über die Konstitution der betr. Legierungsreihe. Diese Messungen werden durch Vorhandensein von Luftblasen, Krystallisationshohlräumen usw. nicht beeinträchtigt. Bei Verwendung indirekter Methoden (Wirbelströme, Dämpfung der Schwingungen im Magnetfeld usw.) ist sogar die Verwendung der Reguli in beliebiger Form als Pulver, Reguli, einzelne kleine Splitter, Krystalle oder Drahtstückchen möglich.

Von theoretischen Gesichtspunkten aus beansprucht wohl das meiste Interesse das Ergebnis, daſs der in Mischkrystallen durch die Gegenwart ungleichartiger Molekeln (resp. Atome) hervorgerufene Widerstand keinerlei Abhängigkeit von dem ursprünglichen Widerstande der betr. Legierung, wie er sich nach der Mischungsregel ergibt, zeigt, sondern unabhängig von der Temperatur auch beim absoluten Nullpunkt unvermindert besteht, obwohl den Komponenten des Mischkrystalles an sich ein Widerstand bei dieser Temperatur nicht mehr zukommt.

Es sind von Kohlrausch, Weber, Lorenz, Ostwald, Rayleigh und endlich Liebenow Versuche gemacht worden, den Leitungswiderstand der Metalle und die unerwarteten starken Vermehrungen desselben in manchen Legierungen auf Thermokräfte zwischen den Komponenten zurückzuführen. Diese Versuche erfahren vielleicht neue Beleuchtung durch die Erkenntnis, daſs solche starke Widerstandserhöhungen gerade den Mischkrystallen und nur diesen eigen sind und beim absoluten Nullpunkt der Temperatur unvermindert bestehen bleiben.

## Literatur.

1) Matthiessen 1861, *Pogg. Ann.* 112, 353.
2) Matthiessen 1862, *Report. Brit. Assoc.* (62) 136.
3) Matthiessen 1863, *Report. Brit. Assoc.* (63) 127.
4) Matthiessen und Vogt 1864, *Pogg. Ann.* 122 (64) 19.

5) BENOIT 1873, *Compt. rend.* **76**, 342.
6) MAC. GREGOR und KNOTT 1880, *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **29**, 599.
7) WEBER 1888, *Wied. Ann.* **34**, 576.
8) BARUS 1888, *Sill. Amer. Journ. Science* [3] **36**, 427.
9) HOPKINSON 1890, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **47**, 138.
10) LE CHATELIER 1890, *Compt. rend.* **110**, 283; **111**, 454.
1894, *Compt. rend.* **119**, 272.
1901, Contribution à l'étude des alliages (Paris) 413.
11) DEWAR und FLEMING 1892, *Phil. Mag.* [5] **34**, 326.
12) DEWAR und FLEMING 1893, *Phil. Mag.* [5] **36**, 271.
13) HAAS 1894, *Wied. Ann.* **52**, 673.
14) FEUSSNER u. LINDECK 1895. Abhandlgn. d. phys.-techn. Reichsanstalt **2**, 501.
15) IHLE 1896, Jahresber. d. kgl. Gymn. Dresden-Neustadt **22**, 3.
16) REICHHARDT 1901, *Drudes Ann.* **6**, 832.
17) STURM 1904, Dissertation, Rostock.
18) LIEBENOW 1897, *Z. f. Elektrochemie* **4**, 201.
19) GUERTLER 1906, *Z. anorg. Chem.* **51**, 397.

## Notiz.

Zur ersten Arbeit (Z. anorg. Chem. **51** (06), 397).

Herr Dr. VOGEL war so liebenswürdig, mich darauf aufmerksam zu machen, dafs in den Arbeiten MATTHIESSENS, auf die ich in meinen Arbeiten häufig Bezug nahm, die in den Tabellen mitgeteilten Formeln nach Äquivalentgewichten, nicht nach den heute üblichen Atomgewichten zu verstehen seien, wie sich durch Vergleich der Formeln mit den gleichfalls mitgeteilten Volumprozenten ergab.

Da ich nun bei Verwertung der Angaben MATTHIESSENS zwar im allgemeinen die mitgeteilten Volumprozente übernahm, bei den Gold-Zinn und Gold-Bleilegierungen, wegen der in diesen auftretenden Verbindungen, jedoch die Formeln, so bedürfen die Angaben über diese Legierungen einer Korrektur. Fig. 13 ist durch eine andere zu ersetzen, die nebenstehend mitgeteilt ist. Das Maximum in der Leitfähigkeitskurve entspricht nunmehr der Verbindung AuSn. Der Knick, der bislang bei der Formel AuSn lag, rückt nach $Au_2Sn$, entspricht also nicht mehr einer Verbindung und dürfte, da er ohnehin nur äufserst schwach angedeutet ist, ohne den Mefsresultaten MATTHIESSENS Zwang anzutun, in Fortfall kommen. In den Konzentrationsintervallen AuSn—$AuSn_2$ und $AuSn_4$—Sn finden wir auch jetzt wieder geradlinigen Verlauf. Zwei Knicke finden wir bei den Verbindungen $AuSn_2$ und $AuSn_3$ statt $AuSn_2$ und $AuSn_4$. Diese Unregelmäfsigkeiten finden vermutlich auch hier wieder durch die von VOGEL nachgewiesenen Umhüllungen ihre Erklärung.

Betreffend der Gold-Bleilegierungen ist zu sagen, dafs dem Minimum der Leitfähigkeitskurve, aus welchem auf die Existenz

Gold-Zinn.

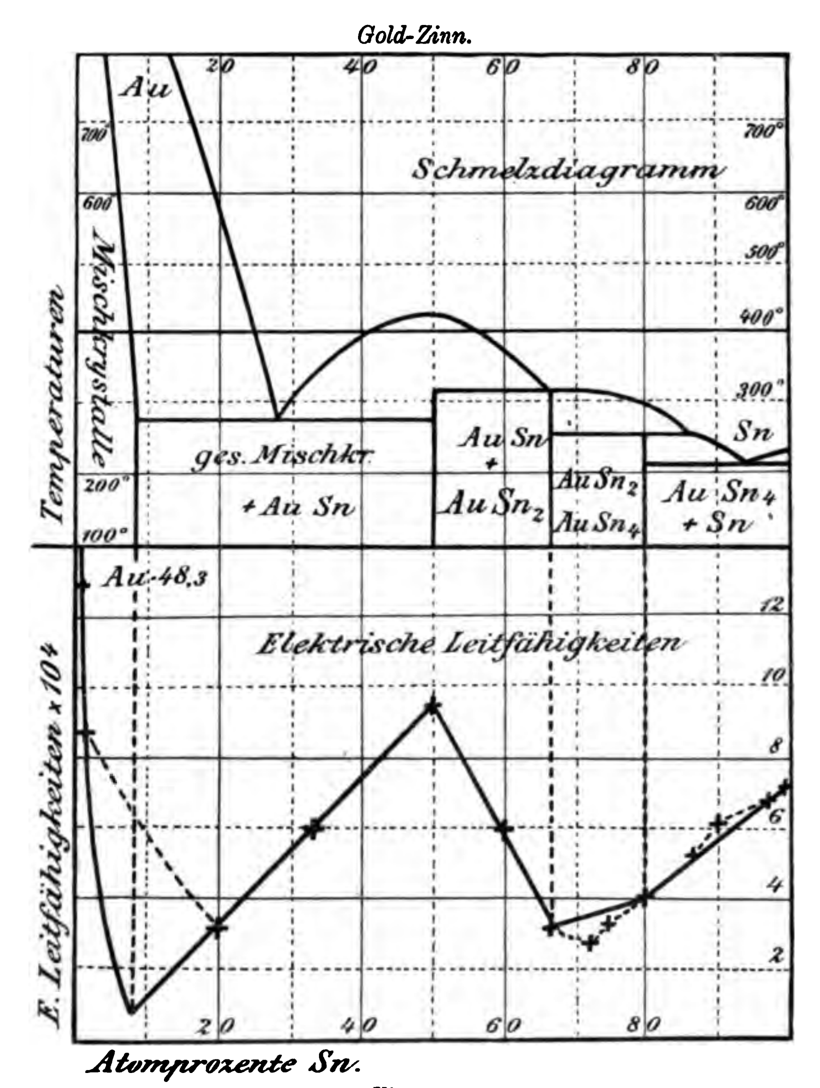



Fig. 13.

einer Verbindung in dem nach VOGEL sehr rasch sich oxydierenden Eutektikum geschlossen wurde, der Formel $AuSn_3$, nicht $AuSn_6$, entspricht (cf. S. 415 oben).

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1907.

# Über Krystallacidate.

Von

Boris N. Menschutkin.

Mit 4 Figuren im Text.

Unter dem Namen „Krystallacidate" bezeichne ich Molekularverbindungen der Salze mit organischen Säuren. Solche Verbindungen sind bis jetzt kaum bekannt, und von solchen mit einbasischen Fettsäuren (die ich hier beschreiben werde) sind nur diejenigen von Calciumchlorid mit der Buttersäure ($CaCl_2.C_4H_8O_2$)[1] und des Aluminiumchlorids mit der Essigsäure ($4AlCl_3.C_2H_4O_2$)[2] in der Literatur beschrieben. Hierzu gehören vielleicht noch Verbindungen mit Antimonpentachlorid[3], die zahlreichen Verbindungen, die jüngst A. Benrath[4] erhalten hat, kann man nicht hierzu rechnen, da sie nicht als einfache Verbindungen des Salzes mit der Säure betrachtet werden können (z. B. $CaCl(C_2H_5CO_2) + CaCl_2 + 2C_3H_6O_2 + H_2O$).

Es lassen sich die Krystallacidate ziemlich leicht bereiten, wenn man von absolut trockenen Salzen und Säuren ausgeht; die zumeist gut krystallisierenden Verbindungen sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

## I. Verbindungen des Magnesiumbromids mit Ameisen- und Essigsäure.

Die Bereitung dieser Verbindungen geschah in der üblichen Weise, durch Einwirkung absolut trockener Säuren auf das Diätherat $MgBr_2.2C_4H_{10}O$. Die umkrystallisierten Krystallacidate haben die Zusammensetzung $MgBr_2.6HCOOH$ und $MgBr_2.6CH_3COOH$; sie

[1] A. Lieben, *Monatshefte für Chemie* 1 (1880), 919.
[2] J. Walker u. A. Spencer, *Journ. chem. Soc.* 85 (1904), 1106.
[3] A. Rosenheim u. W. Loewenstamm, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 1115.
[4] A. Benrath, *Journ. prakt. Chem.* [2] 72 (1905), 228.

können leicht aus den entsprechenden heifsen Säuren krystallisieren, und hat besonders $MgBr_2.6HCOOH$ eine ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit (es krystallisiert augenscheinlich in Formen des triklinischen Systems; die Krystalle erinnern vollkommen an die Krystalle von $CuSO_4.5H_2O$, aber wegen ihrer Eigenschaften konnten sie nicht gemessen werden). Alle diese Verbindungen sind äufserst hygroskopisch; bei $MgBr_2.6HCOOH$ bemerkte ich, dafs die ersten Tropfen Wassers eine Entwickelung des Bromwasserstoffs hervorrufen. Die Schmelzpunkte liegen bei $MgBr_2.6HCOOH$: bei 88°; bei $MgBr_2.6CH_3COOH$: bei 112°. Frisch bereitet sind sie ganz weifs; beim Liegen färben sie sich gelb.

Die Löslichkeitsbestimmungen nach der in meinen früheren Abhandlungen angegebenen Weise, mit soeben vor den Versuchen angefertigter Substanz ausgeführt, ergaben folgendes (wegen der extremen Hygroskopizität der Krystallacidate kann ich die Zahlen als nur annähernd richtig bezeichnen).

Tabelle 1.

Löslichkeit von $MgBr_2.6HCOOH$ in Ameisensäure (21 Versuche).

| | Gehalt an $MgBr_2.6HCOOH$ in | | | Gehalt an $MgBr_2.6HCOOH$ in | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temp. in ° | Gew.-Proz. | Mol.-Proz. | Temp. in ° | Gew.-Proz. | Mol.-Proz. |
| 0 | 49.8 | 9.0 | 70 | 78.1 | 26.4 |
| 20 | 57.5 | 11.9 | 80 | 86.0 | 35.1 |
| 40 | 65.1 | 15.5 | 86 | 95.0 | 65.3 |
| 60 | 73.1 | 21.3 | 88 | 100.0 | 100.0 |

Tabelle 2.

Löslichkeit von $MgBr_2.6CH_3COOH$ in Essigsäure (54 Beobachtungspunkte).

| | Gehalt an $MgBr_2.6CH_3COOH$ in | | | Gehalt an $MgBr_2.6CH_3COOH$ in | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temp. in ° | Gew.-Proz. | Mol.-Proz. | Temp. in ° | Gew.-Proz. | Mol.-Proz. |
| 17 | 0.3 | 0.02 | 85 | 49.5 | 9.4 |
| 30 | 1.5 | 0.18 | 90 | 57.7 | 13.1 |
| 50 | 4.5 | 0.5 | 100 | 71.8 | 21.6 |
| 60 | 7.9 | 0.9 | 105 | 80.0 | 30.6 |
| 70 | 16.2 | 2.1 | 110 | 89.5 | 49.2 |
| 80 | 38.5 | 6.37 | 112 | 100.0 | 100.0 |

Wie aus den Tabellen 1 und 2 und Figg. 1 und 2 zu sehen ist, werden beide Systeme durch verschiedene Löslichkeitskurven charakterisiert. Die einheitliche Kurve von $MgBr_2.6HCOOH$ in Ameisensäure verläuft ohne Biegungen und ist vollkommen der Löslichkeitskurve des $MgBr_2.6H_2O$ in Wasser analog (Fig. 1). Wie mir qualitative Versuche zeigten, sind die Kurven der Verbindungen mit

anderen höheren Säuren der Löslichkeitskurve der Verbindung $MgBr_2 \cdot 6CH_3COOH$ ähnlich, so dafs die Ameisensäure eine Sonderstellung unter den anderen einbasischen Fettsäuren einnimmt. Dasselbe,

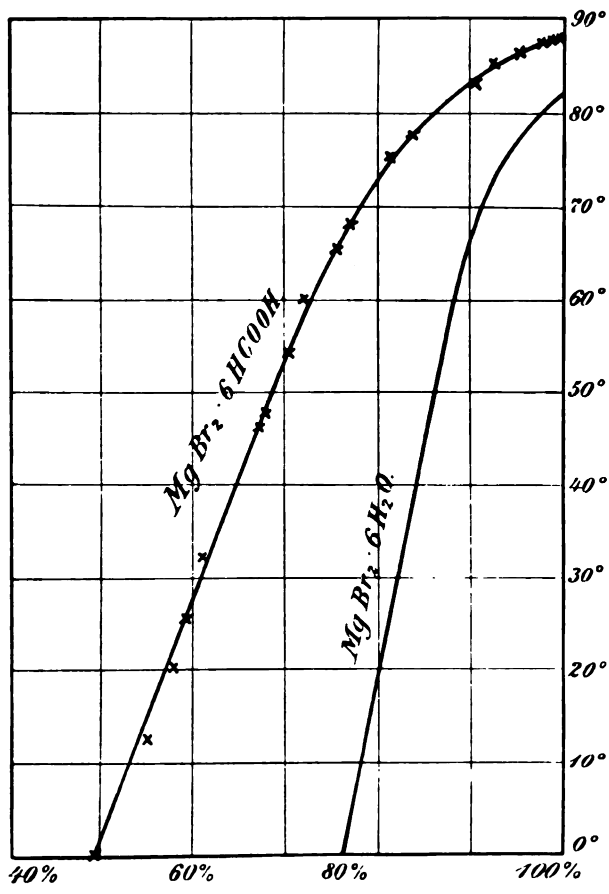



Fig. 1. Löslichkeit von $MgBr_2 \cdot 6HCOOH$ in Ameisensäure. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Gewichtsprozente des Krystallacidats eingetragen. Zum Vergleiche ist auch die Löslichkeitskurve des Hexahydrats eingezeichnet.

wie bekannt, ist auch an anderen Eigenschaften der Ameisensäure[1] der Fall, so hat sie z. B. unter allen Säuren die gröfste Dielektrizitätskonstante und wirkt sehr dissoziierend. Hier haben

[1] Vergl. hierzu P. Walden, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 172. — H. Zanninovich-Tessarin, *Zeitschr. phys. Chem.* **19** (1896), 251.

wir mit derselben Erscheinung wie beim Methylalkohol und den übrigen Fettalkoholen[1] zu tun.

Einen ganz eigenartigen Verlauf hat die Löslichkeitskurve von $MgBr_2.6CH_3COOH$ in Essigsäure (Fig. 2). Bis etwa 80° steigt sie

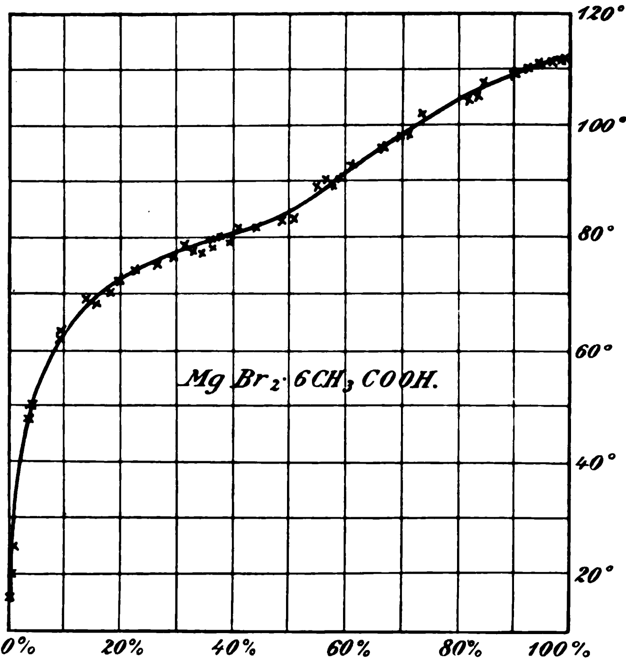



Fig. 2. Löslichkeitskurve des Krystallacetats von Magnesiumbromid in Essigsäure. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten $MgBr_2.6CH_3COOH$ auf den Abszissen aufgetragen.

mit der Temperatur ganz steil, um dann eine Biegung zu machen, entsprechend der grofsen Zunahme der Löslichkeit. Dieser obere Teil der Kurve hat eine Ähnlichkeit mit der Löslichkeitskurve des Äthylalkoholats des Magnesiumbromids in Äthylalkohol; über diese Analogie werde ich in einer der nächsten Abhandlungen ausführlicher berichten.

## II. Verbindungen von Magnesiumjodid mit einbasischen Fettsäuren.

Bei der Einwirkung aliphatischer Säuren auf das Diätherat $MgJ_2.2C_4H_{10}O$ habe ich folgende Krystallacidate erhalten: $MgJ_2.6CH_3COOH$, $MgJ_2.6CH_3CH_2COOH$, $MgJ_2.6CH_3CH_2CH_2COOH$; da-

[1] *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 12.

gegen konnten die Verbindungen mit Ameisen- und Valeriansäure nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ihre Eigenschaften sind dieselben, wie die der oben beschriebenen Krystallacidate des Brommagnesiums; nur sind die Krystallacidate des Jodmagnesiums weniger stabil und färben sich recht schnell braun. Sie krystallisieren vorzüglich und schmelzen wie folgt:

$MgJ_2.6CH_3COOH$ . . . schmilzt bei 142°,
$MgJ_2.6CH_3CH_2COOH$ . „ „ 55—56°,
$MgJ_2.6CH_3CH_2CH_2COOH$ „ „ 68°.

Über die Regelmäſsigkeiten, die ich an dem Schmelzpunkten dieser und anderer Molekularverbindungen beobachtet habe, werde ich anderswo sprechen.

Die Löslichkeit wurde eingehend nur im System $MgJ_2.6CH_3COOH$-Essigsäure untersucht; aus 57 beobachteten Punkten läſst sich folgende Tabelle 3 zusammenstellen.

Tabelle 3.

Löslichkeit von $MgJ_2.6CH_3COOH$ in Essigsäure.

| Temp. in ° | Gehalt an $MgJ_2.6CH_3COOH$ in Gew.-Proz. | Mol.-Proz. | Temp. in ° | Gehalt an $MgJ_2.6CH_3COOH$ in Gew.-Proz. | Mol.-Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 0.6 | 0.04 | 95 | 42.0 | 4.5 |
| 40 | 2.0 | 0.13 | 105 | 54.5 | 7.6 |
| 60 | 5.0 | 0.38 | 115 | 65.0 | 11.25 |
| 70 | 9.5 | 0.72 | 125 | 73.8 | 16.1 |
| 75 | 13.0 | 1.0 | 135 | 85.0 | 27.2 |
| 80 | 18.5 | 1.45 | 140 | 94.0 | 51.7 |
| 85 | 27.1 | 2.7 | 142 | 100.0 | 100.0 |

Ein Vergleich der Fig. 3 mit der Fig. 2 zeigt, daſs hier der Gang der Löslichkeitskurve derselbe ist wie beim Krystallacetat des Brommagnesiums.

Was die übrigen Krystallacidate des Jodmagnesiums betrifft, so habe ich ihre Löslichkeit in den sie bildenden Säuren nur qualitativ untersucht; die relative Löslichkeit ist bei den höheren Säuren gröſser als bei der Essigsäure, die Form der Löslichkeitskurven ist aber dieselbe: dieselbe Erscheinung, die ich an den Krystallalkoholaten des Brommagnesiums beobachten[1] konnte. Bei den Krystallacidaten kann man die Löslichkeitskurve der Verbindungen mit Essigsäure als charakteristische bezeichnen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 12—14.

### III. Krystallacidate des Calciumchlorids.

Durch Lösen von absolut wasserfreiem Calciumchlorid in trockenen Säuren lassen sich diese Verbindungen bequem darstellen. So wurden krystallinische Verbindungen mit Essig-, Propion- und

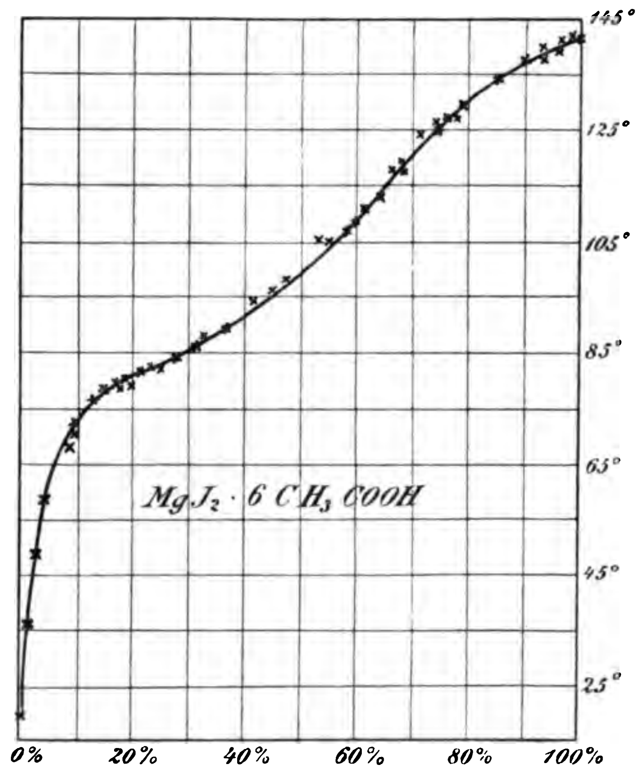



Fig. 3. Löslichkeit von $MgJ_2.6\,CH_3COOH$ in Essigsäure. Auf den Ordinaten sind die Temperaturen, auf den Abszissen die Zusammensetzung (in Gewichtsprozenten $MgJ_2.6\,CH_3COOH$) angegeben.

Buttersäure bereitet; diejenige mit Ameisensäure konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Diese Verbindungen haben die Formeln: $CaCl_2.4\,CH_3COOH$, $CaCl_2.4\,CH_3CH_2COOH$ und wahrscheinlich $CaCl_2.C_4H_8O_2$; von ihnen wurde nur die Löslichkeit des Krystallacetats in Essigsäure untersucht. Dieses krystallisiert aus heifser Essigsäure in grofsen Krystallen, die äufserst hygroskopisch sind und an der Luft etwas Chlorwasserstoff abgeben (wahrscheinlich unter Bildung von den von A. Benrath bereiteten Substanzen); sie schmelzen (nicht scharf) bei etwa 73°. Die Löslichkeit des

$CaCl_2.4CH_3COOH$ in Essigsäure ist in der Tabelle 4 (auf Grund von 57 Beobachtungen zusammengestellt) gegeben.

Tabelle 4.

System $CH_3COOH$ – $CaCl_2.4CH_3COOH$.

| Temp. in ° | Gehalt an $CaCl_2.4CH_3COOH$ in Gew.-Proz. | Mol.-Proz. | Temp. in ° | Gehalt an $CaCl_2.4CH_3COOH$ in Gew.-Proz. | Mol.-Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| I. Schmelzpunkterniedrigung der Essigsäure durch Zusatz von $CaCl_2.4CH_3COOH$. | | | | | |
| 16.2 | Smp. der reinen Essigsäure | | 13 | 34.0 | 8.2 |
| 15 | 18.0 | 3.6 | 11.1 | 42.0 | 11.2 |
| 14 | 27.0 | 5.8 | (der eutektische Punkt) | | |
| II. Löslichkeit von $CaCl_2.4CH_3COOH$ in Essigsäure. | | | | | |
| 11.1 | 42.0 | 11.2 | 50 | 69.5 | 27.9 |
| 30 | 47.6 | 13.2 | 60 | 79.5 | 39.3 |
| 35 | 50.0 | 14.6 | 65 | 84.5 | 48.0 |
| 40 | 54.7 | 17.0 | 70 | 91.2 | 63.7 |
| 45 | 63.0 | 22.0 | 73 | 100.0 | 100.0 |

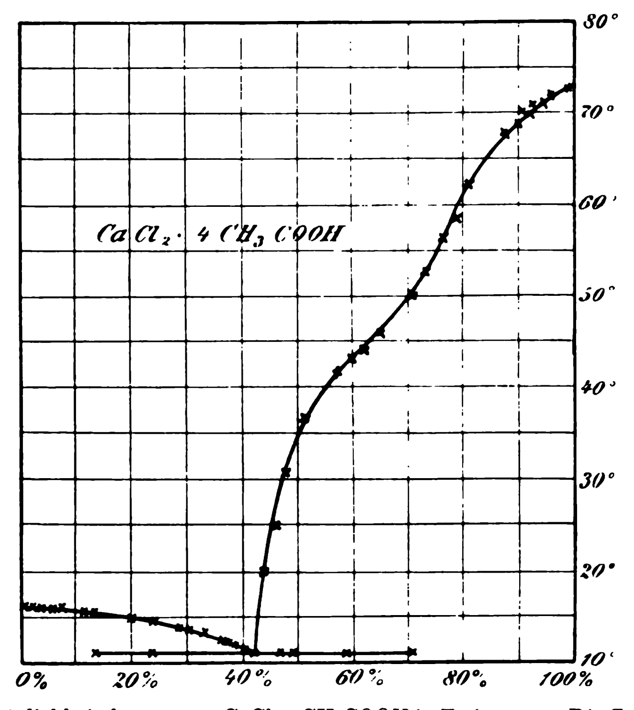



Fig. 4. Löslichkeitskurve von $CaCl_2.4CH_3COOH$ in Essigsäure. Die Zusammensetzung (Abszissen) ist in Gewichtsprozenten der Verbindung ausgedrückt.

Dieses System wird durch zwei Kurven (Fig. 4) dargestellt: Kurve I zeigt die Schmelzpunktserniedrigungen der Essigsäure durch

die Addition des Krystallacetats $CaCl_2.4CH_3COOH$; der Endpunkt dieser Kurve liegt im Eutektikum bei 11.1° und einer Zusammensetzung des Systems, welche etwa der Formel $CaCl_2.12.4CH_3COOH$ entspricht. Hier fängt Kurve II an, die Löslichkeitskurve, die bis zum Schmelzpunkte der krystallinischen Phase reicht. Längst beider Kurven lassen sich, wie ich in der Fig. 4 angedeutet habe, die eutektischen Verzögerungen gut bemerken.

Vergleichen wir nun die Löslichkeitskurven der drei Systeme Essigsäure und $MgBr_2.6CH_3COOH$, $MgJ_2.6CH_3COOH$ und $CaCl_2.4CH_3COOH$ untereinander, so ergibt sich, dafs alle den gleichen Gang haben, mit dem Unterschied, dafs, während die beiden Krystallacetate des Brom- und Jodmagnesiums bei niedriger Temperatur in Essigsäure sehr wenig löslich sind, löst sich $CaCl_2.4CH_3COOH$ bedeutend.

Die Propionsäure liefert mit Calciumchlorid die Verbindung $CaCl_2.4CH_3CH_2COOH$, welche nur unter Zersetzung schmilzt.

*St. Petersburg-Sosnowka, Polytechn. Institut. Laboratorium der organischen Chemie, den 10. Januar 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1907.

# Untersuchungen über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs.

III. Mitteilung.[1]

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

## Das Cyanid des fünfwertigen Molybdäns.

In der zweiten Mitteilung über Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns wurde gezeigt, dafs durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumcyanid auf Molybdänoxytrirhodanidpiridin $Mo(OH)_2(SCN)_3(C_5H_5N)_2$ ein sehr beständiges Doppelcyanid erhalten wird, dem nach den Analysen die Formel $K_5Mo(OH)_2(CN)_8$ zuerteilt wurde. Dieses Cyanid, das eine Verbindung des fünfwertigen Molybdäns sein mufste, war in allen seinen Eigenschaften identisch mit einem von A. CHILESOTTI[2] schon früher aus $K_3MoCl_6$ und Kaliumcyanid erhaltenem Salze, das dieser nach seiner Untersuchung mit der Formel $K_4Mo(CN)_8.2H_2O$ belegte und als eine Verbindung des vierwertigen Molybdäns betrachtete.

Zur Lösung dieses Widerspruches wurden grofse Mengen dieser Verbindung dargestellt und durch fünf- bis sechsmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Die in der II. Mitteilung gegebene Vorschrift zur Darstellung des Salzes erwies sich hierbei sehr geeignet, beliebige Mengen bequem zu gewinnen. Man sättigt eine ca. 10 %ige Rhodanwasserstoffsäure, die durch Einwirkung von berechneten Mengen Schwefelsäure auf eine Lösung von Bariumrhodanid erhalten wird, und die zu diesem Zwecke ohne Schaden einen geringen Überschufs von Schwefelsäure enthalten darf, durch Kochen am Rückflufskühler mit käuflicher Molybdänsäure und versetzt die erhaltene tief violett

[1] II. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 148.

[2] *Rivista Tecnica* 4 (1904), 7.

gefärbte Lösung unter Umrühren mit Pyridin, so dafs die Lösung noch ganz schwach sauer bleibt. Die erhaltene rohe Pyridinverbindung des Molybdänoxytrirhodanids wird abgesaugt, getrocknet und direkt bei Wasserbadtemperatur mit einer konzentrierten Lösung von 10 Molekülen Kaliumcyanid behandelt. Die dunkelgefärbte Lösung wird von einem eventuellen Rückstande abfiltriert und liefert ein Krystallgemenge, das durch Verunreinigungen bisweilen schwarz gefärbt ist. Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man dann die Verbindung in schönen bernsteingelben Krystalltafeln. Auf diesem Wege wurden ca. 400 g des Salzes gewonnen.

Die analytische Untersuchung dieses reinsten Materiales ergab nun, dafs tatsächlich die erhaltenen Werte der von Chilesotti angegebenen Formel und nicht der Annahme von Rosenheim und Koss entsprechen. Zur Kalium- und Molybdänbestimmung wurde die Verbindung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure bis zur Vertreibung des Cyans gekocht. Der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennung, der Wassergehalt durch Erwärmen auf 110—120° ermittelt.

$K_4Mo(CN)_8.2H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | | |
|---|---|---|---|---|
| K | 31.45 | 31.45 | 31.39 | 31.56 % |
| Mo | 19.35 | 19.26 | 19.14 | 19.30 |
| C | 19.35 | 19.18 | 19.46 | |
| N | 22.58 | 22.75 | 22.59 | |
| H | 0.81 | 1.04 | 1.17 | |
| $H_2O$ | 7.26 | 7.25 | 7.34 | |

Nach dieser Formel müfste diese Verbindung nun eigentlich als ein Salz des vierwertigen Molybdäns aufgefafst werden, wenn nicht die analytische Bestimmung der Oxydationsstufe zu einem anderen Ergebnisse führte. Entsprechend dem Befunde von Rosenheim und Koss und entgegen den Angaben von Chilesotti läfst sich die wässerige Lösung des Salzes ganz glatt mit Permanganat titrieren. Die Permanganattitration der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Molybdäns verläuft nun, wie durch zahlreiche Autoren nachgewiesen ist, stets als Oxydation bis zum sechswertigen Molybdän und auch die Anwesenheit von Kaliumcyanid ändert, wie von Hoffmann und v. d. Heide,[1] sowie von Rosenheim und Koss an

[1] *Z. anorg. Chem.* 12, 277.

Doppelcyaniden[1] des vierwertigen Molybdäns gezeigt wurde, nichts hieran.

Die vorliegende Verbindung verbrauchte nun bei der Titration die verschiedensten Mengen (0.3 bis 1.4 g Substanz), mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung die folgenden Mengen Sauerstoff:

| | Berechnet: für $Mo^{V}$ | $Mo^{IV}$ | Gefunden: | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O | 1.62 | 3.24 | 1.67 | 1.52 | 1.60 | 1.61 | 1.57 | 1.61 | 1.63 % |

Es dürfte hiernach ganz unzweifelhaft sein, dafs diese Verbindung fünfwertiges Molybdän enthält, und es fragt sich nun, wie die Formel derselben mit diesem Ergebnisse in Einklang zu bringen ist.

Die Annahme, dafs an Stelle der Formel $K_4Mo(CN)_8.2H_2O$ etwa $K_4Mo(OH)(CN)_8H_2O$ oder $K_8Mo_2O(CN)_{16}.3H_2O$ zu setzen wäre, wird durch die Wasserbestimmung bei 110°, bei der die Verbindung, ohne ihren Charakter zu verändern, die der Formel $K_4Mo(CN)_8.2H_2O$ entsprechenden 2 Moleküle Wasser abgibt, sowie durch die Existenz eines weiter unten beschriebenen, ganz analogen wasserfreien Thalliumsalzes hinfällig.

Es bliebe nunmehr nur die weitere Annahme einer Doppelformel $K_8Mo_2(CN)_{16}.4H_2O$ mit der Bindung der beiden Molybdänatome mit einer Valenz untereinander. Derartige Doppelformeln haben sich bisher bekanntlich in keinem einzigen Falle bei anorganischen Stoffen beweisen lassen und auch hier sprechen die bei der Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens der Verbindung bei 25° erhaltenen Werte gegen diese Annahme.

In guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Chilesotti wurden die folgenden Resultate gewonnen.

$^1/_4 K_4Mo(CN)_8.2H_2O$.

| $v$: | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$: | 118.7 | 127.8 | 138.5 | 149.4 | 161.4 | 167.7. |

Die Differenz $\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 49.0$ spricht unzweifelhaft mehr für die einfache Formel des vierwertigen als für die Doppelformel des achtwertigen komplexen Anions.

Auch die kryoskopischen Bestimmungen wässeriger Lösungen des Salzes gaben keine Anhaltspunkte für die Entscheidung dieser

[1] *Z. anorg. Chem.* **49**, 155.

Frage. Dieses war in Anbetracht der jedenfalls sehr komplizierten Dissoziationsverhältnisse der Verbindung vorauszusehen: da selbst bei Annahme der vollständigen Dissoziation des Salzes die Formel $K_4Mo(C_2N)_8$ zu einem Werte für die Molekulargröfse von $\frac{460}{5} = 92$ die Formel $K_8Mo_2(CN)_{16}$ zu $\frac{920}{9} = 102$ führen müfste. Die Möglichkeit zwischen diesen beiden nahe aneinanderliegenden Werten entscheiden zu können war von vornherein sehr unwahrscheinlich.

Es wurden die folgenden Werte erhalten:

In 100 g Wasser gelöst ergaben

1.4390 g wasserfr. Subst. eine Gefrierpunktserniedrig. v. 0.195° M = 136.6
2.5765 „ „ „ „ „ „ 0.327° M = 145.7
4.2445 „ „ „ „ „ „ 0.510° M = 154.0
5.7575 „ „ „ „ „ „ 0.660° M = 161.4

Diese Resultate ermöglichen es nicht, eine Entscheidung zwischen der einfachen oder doppelten Formel für die Verbindung zu treffen.

Trotzdem nun die Formel der Verbindung nach allen diesen Versuchen mit der Fünfwertigkeit des Molybdäns sich nicht in einfacher Weise in Einklang bringen läfst, wird man an der Anwesenheit dieser Wertigkeitsstufe um so weniger zweifeln können, als die von Hoffmann und v. d. Heyde, sowie von Rosenheim und Koss dargestellten Doppelcyanide des vierwertigen Molybdäns, blaue und violette Verbindungen, auch chemisch ein ganz anderes Verhalten zeigen.

Das hier vorliegende gelbe Molybdäncyanid ist eine aufserordentlich stark komplexe Verbindung, sowohl gegen Alkalien wie gegen verdünnte Säuren ganz beständig. Nur durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure, oder noch besser, durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Molybdäncyanidkomplex zerstört und erst dann wird das Molybdän in üblicher Weise nachweisbar. Das in Wasser leicht lösliche Kalisalz ergibt mit Erdalkalisalzen keine, dagegen mit allen Metallsalzen zunächst scheinbar amorphe Fällungen, die meist beim längeren Stehen unter der Lauge schön krystallinisch werden. So besteht das Zink- und Cadmiumsalz aus gelben Nadeln, das Nickelsalz aus grüngelben, das Salz des zweiwertigen Kobalts aus rötlichgelben Nadeln. Zweiwertiges Kupfer bildet einen amorphen violettbraunen, Silber einen

weifsgelben Niederschlag. Viele dieser in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in siedendem konzentrierten Ammoniak und geben dann schöne krystallisierte Metallammine, die teilweise in mehreren Modifikationen oder vielleicht auch in mehreren Verbindungsstufen mit Ammoniak sich bilden. So wurde die Existenz zweier Nickelammine von graublauer Farbe beobachtet, indem die zuerst aus Ammoniak auskrystallisierenden Nadeln allmählich in rechteckige Prismen übergehen. Kobaltihexamminsalze geben mit dem Molybdäncyankomplexe schöne gelbe Krystallnadeln. Von diesen zahlreichen Verbindungen wurden vorläufig nur die folgenden eingehender untersucht.

Das Thalliumsalz scheidet sich aus einer mit einer äquivalenten Thallonitratmenge versetzten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes in glänzenden, rotgelben, langen Nadeln quantitativ ab. Es ist wasserfrei und in Wasser nur sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde das Thallium als Jodid durch Jodammonium abgeschieden und im Filtrat das Molybdän durch Eindampfen und vorsichtiges Abrauchen mit Salpetersäure bestimmt.

$Tl_4Mo(CN)_8$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Tl | 72.86 | 72.48 | 72.73 % |
| Mo | 8.57 | 8.52 | 8.29 |
| N | 10.00 | 10.00 | |

In diesem Salze konnte die Wertigkeit des Molybdäns nicht durch Permanganat titriert werden, da auch einwertiges Thallium oxydiert wird.

Das Cadmiumsalz krystallisiert in hellgelben mikroskopischen Nadeln; es ist in Wasser ganz unlöslich. Zur Analyse wurde aus schwach salzsaurer Lösung das Cadmiumsulfid gefällt — das komplex gebundene Molybdän wird hierbei nicht durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen — und dann im Filtrat durch Eindampfen mit Schwefelsäure der Komplex zerstört.

$Cd_2Mo(CN)_8 . 8H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| Cd | 33.35 | 33.66 | 33.45 % |
| Mo | 14.29 | 14.53 | 14.66 |
| C | 14.29 | 14.78 | |
| N | 16.69 | 16.44 | 16.78 |
| H | 2.38 | 2.60 | |
| $H_2O$ | 21.43 | 21.77 | |

Die Wasserbestimmung wurde auch hier durch Trocknen bei 110—120° ausgeführt. Zur Bestimmung der Wertigkeit des Molybdäns wurde das Salz in schwach schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Permanganat erwärmt und dann mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure zurücktitriert.

| | Berechnet: für $Mo^V$ | $Mo^{IV}$ | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|
| O | 1.19 | 2.38 | 1.17 | 1.25 % |

Aus der Lösung dieses Salzes in konzentriertem siedenden Ammoniak krystallisieren beim Erkalten tiefeigelbe Nadeln des Cadmiumammins aus.

$$Cd_2(NH_3)_4Mo(CN)_8.2H_2O.$$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cd | 35.45 | 35.26 % |
| Mo | 15.16 | 15.15 |
| N | 26.59 | 27.02 |
| $NH_3$ | 10.76 | 10.71 |

Der obenerwähnte violettbraune amorphe Niederschlag des Kupfersalzes geht beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniak in ein aus tiefgrünen Nadeln bestehendes Kupferammin über. Zur Analyse wurde die Verbindung durch siedende Schwefelsäure zersetzt, das Kupfer durch Kalilauge abgeschieden und dann elektrolytisch bestimmt.

$$Cu_2(NH_3)_4Mo(CN)_8.7H_2O.$$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| Cu | 20.33 | 20.65 % |
| Mo | 15.36 | 15.03 |
| C | 15.36 | 15.58 |
| N | 26.87 | 26.53 |
| H | 4.16 | 4.35 |
| $NH_3$ | 10.87 | 10.48 |

Als Endergebnis dieser Versuche sei nochmals hervorgehoben, dafs, trotzdem die atomistische Zusammensetzung aller dieser Verbindungen eine einfache Formulierung nur bei Anwesenheit vierwertigen Molybdäns gestattet, das chemische und analytische Verhalten ganz unzweifelhaft die Annahme des fünfwertigen Molybdäns fordert. Die einzige Möglichkeit dies zum Ausdruck zu bringen besteht in der Anwendung von Doppelformeln, so dafs also z. B. dem Kaliumsalz die Formel

$$K_8Mo_2{}^V(CN)_{16}.4H_2O$$

beizulegen wäre. Immerhin sprechen mannigfache Gründe gegen diese Formulierung und deswegen möge dieselbe nur als vorläufiger Notbehelf betrachtet werden.

Hervorzuheben ist noch, dafs der hier vorliegende Molybdäncyankomplex wohl bisher das einzige bekannte, in wässeriger Lösung sehr beständige komplexe Anion ist, in welchem, um sich der Wernerschen Ausdrucksweise zu bedienen, das zentrale Metallatom zum mindesten acht koordinierte Gruppen um sich vereinigt.

Herrn J. Hertzmann, der mich bei der Ausführung dieser Versuche eifrig unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

---

Herr Prof. v. Groth hatte die Liebenswürdigkeit, im Mineralogischen Institut der Münchener Universität durch Herrn Bugge die krystallographische Bestimmung des Kalium- sowie des Thalliumsalzes ausführen zu lassen, wofür ich beiden Herren meinen besten Dank ausspreche. Es werden mir hierüber die folgenden Mitteilungen gemacht.

$K_4Mo(CN)_8.2H_2O$.

Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0.7028:1:0.3711$$

Rectanguläre Tafeln $a\{100\}$ mit $m\{110\}$ und $r\{101\}$, klein und unvollzählig: $i\{121\}$ und $k\{021\}$,

$$m:a = (110):(100) = 35^0\,6'$$
$$r:a = (101):(100) = 62^0\,10'.$$

Ebene der optischen Achsen $c\{001\}$.

$Tl_4Mo(CN)_8$.

Monoklin prismatisch.

$$a:b:c = 2.1898:1:0.7970 \quad \beta = 97^0\,53'.$$

Kombination: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $s\{201\}$, $t\{401\}$, $m\{110\}$, $x\{331\}$, $y\{551\}$, $z\{554\}$, $b\{010\}$.

$$m:m' = (110):(1\bar{1}0) = 49^0\,29'$$
$$a:c = (100):(001) = 82^0\,7'$$
$$r:c = (101):(001) = 18^0\,57'.$$

Ebene der optischen Achsen $b\{010\}$.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 2. April 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1907.

---

# Die titrimetrische Bestimmung und die Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat.

Von

R. J. Meyer und A. Schweitzer.

Unter den zahlreichen Methoden, die der Abscheidung des Cers aus Gemischen der seltenen Erden dienen, scheint neuerdings die Trennung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart einer Base wie Natriumcarbonat, Natriumhydroxyd, Zinkoxyd, Magnesia immer häufiger angewendet zu werden. Tatsächlich hat das Verfahren unbestreitbare Vorzüge vor vielen anderen. Es ist in der Ausführung einfach, gestattet das Cer in einer Operation aus der Lösung annähernd vollständig zu entfernen und liefert bei sorgfältiger Leitung ein Präparat von hohem Reinheitsgrade. Allerdings scheint es nach den bisherigen Erfahrungen erforderlich zu sein, den Gehalt des Erdgemisches an Cer vor der Abscheidung wenigstens annähernd festzustellen, um danach die Zusätze an fällendem und oxydierendem Reagens richtig bemessen zu können. Als Grundlage für die Berechnung wurde zuerst von Drossbach[1] das allgemeine Oxydationsschema:

$$3\,Ce_2O_3 + 2\,KMnO_4 + H_2O = 6\,CeO_2 + 2\,KOH + 2\,MnO_2$$

angegeben; für den Spezialfall stellen Muthmann und Weiss[2] die Gleichung:

$$3\,Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4\,Na_2CO_3 + 8\,H_2O = 3\,Ce(OH)_4 + 2\,Mn(OH)_4 + 8\,NaNO_3 + KNO_3 + 4\,CO_2$$ auf.

Es fällt also das gesamte Cer mit dem Mangan zusammen aus, während die Flüssigkeit neutral bleibt. Der bündigste Beweis

---

[1] Drossbach, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **29** (1896), 2452; vergl. D.R.P. 143106.

[2] Muthmann und Weiss, *Lieb. Ann.* **331** (1904), 1.

für die Gültigkeit der gegebenen Gleichungen würde natürlich in dem Nachweise liegen, dafs man auf dieser Grundlage imstande ist, das Cer quantitativ titrimetrisch mit Kaliumpermanganat zu bestimmen. Dieser Nachweis ist bisher nicht geliefert worden; im Gegenteile scheint es nach den Erfahrungen von DROSSBACH und von BÖHM,[1] als sei eine exakte Bestimmung auf diesem Wege ausgeschlossen. Zwar kann man unter Anwendung von Zinkoxyd als Neutralisationsmittel den zur Oxydation des vorhandenen Cers notwendigen Permanganatverbrauch von Fall zu Fall ermitteln, doch entspricht derselbe obiger Gleichung nur mit einer praktisch durchaus ungenügenden Annäherung. Es bleibt also die Möglichkeit, die Permanganatlösung zunächst auf eine reine Cerlösung von bekanntem Gehalte einzustellen, wie DROSSBACH empfiehlt. Aber auch so bleibt das Verfahren ein rein empirisches und entbehrt der wissenschaftlichen Begründung, abgesehen davon, dafs es auch in dieser Art der Ausführung keinerlei Gewähr für die Erzielung gleichmäfsiger Resultate bieten kann. Setzt man nämlich einer Cerolösung Zinkoxyd zu, so wird zunächst Cerohydroxyd ausgefällt. Dieses geht bekanntlich unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs spontan langsam in Cerihydroxyd über; es wird also einerseits von dem Tempo, in dem man die Operation ausführt, andererseits auch von der Temperatur abhängen, wieviel Kaliumpermanganat man bei der nachfolgenden Titration zur vollständigen Oxydation verbraucht. Jedenfalls mufs diese Fehlerqelle einen Minderverbrauch an Oxydationsmittel, gegenüber dem von der Gleichung geforderten Betrage, zur Folge haben.

Der naheliegende Ausweg, direkt mit einer durch Natriumcarbonat oder -hydroxyd alkalisch gemachten Permanganatlösung zu titrieren, ist praktisch ungangbar, da sich unter diesen Umständen der Niederschlag sehr schlecht absetzt und der Endpunkt nicht genau zu erkennen ist. Wohl aber läfst sich das Verfahren mit Erfolg dahin modifizieren, dafs man Zink- oder Magnesiumoxyd in einem gemessenen Volumen der Permanganatlösung aufschwemmt und dann mit der Cerlösung bis zur Entfärbung titriert. Es ist dann während des ganzen Verlaufes der Operation ein Überschufs des Oxydationsmittels vorhanden, so dafs die Autoxydation des dreiwertigen Cers keine Rolle spielen kann, mithin die erwähnte Fehlerquelle fortfällt.

---

[1] BÖHM, *Zeitschr. angew. Chem.* **1903**, 1129.

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen zunächst, dafs man stets zu niedrige Werte für den Cergehalt erhält, wenn man Zinkoxyd oder Magnesiumoxyd[1] zur Cerlösung fügt und dann bis zur bleibenden Rötung titriert.

Der Gehalt der Cerlösung wurde durch Eindampfen einer Lösung von Ceronitrat und Glühen des Rückstandes bestimmt. Ein Liter davon entsprach 11.708 g $CeO_2$; 1 Liter der $KMnO_4$-Lösung = 1.9338 g $KMnO_4$ = 6.3074 g $CeO_2$.

a) Die Titration erfolgte unter Verwendung von Zinkoxyd in der Hitze:

| Nr. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 25 | 0.2927 | 0.2627 | 89.75 |
| 2 | 10 | 0.1171 | 0.1050 | 89.68 |
| 3 | 10 | 0.1171 | 0.1026 | 87.63 |

b) Zinkoxyd in der Kälte:

| Nr. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0.1171 | 0.1145 | 97.80 |
| 2 | 10 | 0.1171 | 0.1152 | 98.39 |
| 3 | 25 | 0.2927 | 0.2844 | 97.17 |

c) Magnesia in der Hitze:

| Nr. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0.1171 | 0.0938 | 80.12 |
| 2 | 10 | 0.1171 | 0.1013 | 86.52 |
| 3 | 10 | 0.1171 | 0.0855 | 73.03 |

d) Magnesia in der Kälte (1 Liter der Cerlösung entsprach 0.3510 g $CeO_2$; 1 Liter der $KMnO_4$-Lösung = 1.1132 g $KMnO_4$ = 3.631 g $CeO_2$):

| Nr. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 10 | 0.00351 | 0.00327 | 93.16 |
| 2 | 10 | 0.00351 | 0.00305 | 86.89 |
| 3 | 10 | 0.00351 | 0.00301 | 89.17 |

Die Resultate sind also stets zu niedrig und zeigen untereinander keine Übereinstimmung. Titriert man in der Kälte, so nähern sie sich, infolge der langsamer verlaufenden Autoxydation,

[1] Die Oxyde müssen vor dem Gebrauch stark geglüht werden, bis eine Probe, in Wasser verrieben, 1 bis 2 Tropfen Permanganat nicht mehr entfärbt.

etwas mehr den theoretischen Zahlen; doch setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur der Mangan-Cerniederschlag schlecht ab und die Erkennung des Endpunktes bietet Schwierigkeiten.

Die folgenden Versuche dienen dazu, den Einfluſs der Zeit auf das Resultat zu illustrieren:

a) Es wurde die Suspension der Magnesia in Wasser zuerst für sich erhitzt, dann die Cerlösung zugefügt und die Titration mit $KMnO_4$ in folgenden Zeiten zu Ende geführt:

| Zeit in Min. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 25 | 0.2864 | 0.2299 | 80.27 |
| 33 | 25 | „ | 0.2220 | 77.51 |
| 45 | 25 | „ | 0.2195 | 77.64 |

b) Die Cerlösung wurde mit der Magnesia vor der Titration erhitzt:

| Zeit in Min. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 12 | 25 | 0.2864 | 0.2055 | 71.57 |
| 40 | 25 | 0.2864 | 0.1918 | 66.97 |

c) Es wurde vor der Titration ein Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt:

| Zeit in Min. | Angew. ccm Cerlösung | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % d. angew. Menge |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 25 | 0.2864 | 0.1412 | 49.30 |

In vorstehenden Versuchen prägt sich der oxydierende Einfluſs des Luftsauerstoffs auf das deutlichste aus.

Die Versuche wurden nunmehr derart geändert, daſs man nicht, wie bisher, die Lösung von Kaliumpermanganat zur Cerlösung, sondern umgekehrt letztere zu einem gemessenen Volumen der ersteren zuflieſsen lieſs. Auf diese Weise war während der ganzen Dauer der Titration ein Überschuſs des Oxydationsmittels zugegen, dessen Verbrauch unter solchen Umständen — falls der Vorgang durch die angeführte Gleichung wirklich richtig interpretiert wird — genau dem angewandten Cergehalte entsprechen muſste.

Die Cerlösung wurde aus einer Bürette zu einem abgemessenen Volumen der Permanganatlösung, in der Zinkoxyd oder Magnesia suspendiert war, bis zur Entfärbung zugetropft. Die folgenden Tabellen zeigen, daſs man auf diese Weise annähernd richtige, wenn auch nicht sehr scharfe und gleichmäſsige Resultate erhält:

a) Mit Magnesiumoxyd:[1]

| Nr. | Angew. ccm $KMnO_4$ | Angew. g $CeO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % $CeO_2$ d. ang. Menge | Temperatur in ° |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14.02 | 0.5014 | 0.5023 | 100.19 | 60 |
| 2 | 11.18 | 0.3998 | 0.4018 | 100.51 | 60 |
| 3 | 27.95 | 0.2499 | 0.2511 | 100.51 | 60 |
| 4 | 20.20 | 0.1806 | 0.1816 | 100.57 | 60 |
| 5 | 18.50 | 0.1207 | 0.1206 | 99.89 | 60 |
| 6 | 6.62 | 0.0592 | 0.0603 | 101.85 | 60 |
| 7 | 15.00 | 0.1580 | 0.1579 | 99.78 | 20 |
| 8 | 10.76 | 0.1130 | 0.1132 | 100.19 | 20 |
| 9 | 15.10 | 0.1611 | 0.1589 | 98.62 | 20 |
| 10 | 6.55 | 0.0684 | 0.0689 | 100.80 | 20 |
| b) Mit Zinkoxyd: | | | | | |
| 11 | 10.90 | 0.1148 | 0.1147 | 99.95 | 60 |
| 12 | 11.30 | 0.1195 | 0.1189 | 99.55 | 60 |
| 13 | 11.15 | 0.1159 | 0.1173 | 101.21 | 60 |
| 14 | 15.00 | 0.1585 | 0.1578 | 99.62 | 60 |
| 15 | 11.70 | 0.1230 | 0.1231 | 100.08 | 60 |
| 16 | 11.35 | 0.1195 | 0.1194 | 99.99 | 60 |

Man kann also hiernach Zinkoxyd und Magnesiumoxyd mit gleichem Erfolge anwenden, mit der Einschränkung, dafs Zinkoxyd nur in der Wärme gute Resultate liefert, da bei gewöhnlicher Temperatur der Endpunkt schwer zu erkennen ist. Was die Menge der zuzusetzenden Base betrifft, so ist dieselbe gleichgültig, sofern nur ein Überschufs über den zur Neutralisation resp. Fällung erforderlichen Betrag vorhanden ist. Von anderen Basen wurden noch Calciumoxyd, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat erprobt. Die Resultate fielen jedoch hierbei stets zu niedrig aus, offenbar, weil bei so schwach basisch wirkenden Mitteln die Konzentration der Hydroxylionen eine zu geringe ist um eine vollständige Fällung des Cers in kurzer Zeit zu bewirken. — Der naheliegende Ausweg, direkt mit einer durch eine lösliche Base, wie Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Kaliumpermanganatlösung zu titrieren, ist praktisch ungangbar, da sich unter diesen Umständen der Niederschlag sehr schlecht absetzt und der Endpunkt nicht genau zu erkennen ist.

[1] Bei Versuch 1—2 enthielt die Cerlösung in 100 ccm 3.576 g $CeO_2$, bei Versuch 3—6 0.894 g $CeO_2$. — 1 l $KMnO_4$ enthielt 3.080 g $KMnO_4$, entsprechend 10.046 g $CeO_2$. Bei Versuch 7—16 enthielt die Cerlösung in 100 ccm 1.1712 g $CeO_2$; — 1 l $KMnO_4$ enthielt 3.2263 g $KMnO_4$, entsprechend 10.523 g $CeO_2$.

Als endgültige Arbeitsweise ergibt sich folgendes Verfahren: Die Cerlösung, die das Cer als Chlorid, Nitrat oder Sulfat enthalten kann, mufs annähernd neutral sein, was durch Eindampfen oder Neutralisieren mit Natriumcarbonat, bis zum Auftreten einer Trübung, erreicht wird. Man füllt im Mafskolben auf ein bestimmtes Volumen auf. Gut geglühte Magnesia wird mit Wasser milchig verrieben, die Suspension im Erlenmeyerkolben auf 60 bis 70° erhitzt und mit einem gemessenen Volumen einer 10/n- bis 20/n-Kaliumpermanganatlösung vermischt. Hierauf läfst man aus einer Bürette die Cerlösung unter dauerndem Umschütteln zunächst tropfenweise zufliefsen. Die Farbe des Niederschlages ist zuerst braun, dann heller, zuletzt gelb. Man läfst von Zeit zu Zeit absetzen und titriert bis die überstehende Lösung gerade farblos ist. Der Umschlag ist sehr scharf. Man vermeidet es zurückzutitrieren, da die Resultate hierdurch ungenauer werden. Setzt sich der Niederschlag nicht schnell ab und zeigt die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung, so ist der Zusatz von Magnesiumoxyd zu steigern.

Es war nunmehr zu prüfen, ob diese Methode auch bei Gegenwart anderer seltener Erden mit Erfolg angewendet werden kann; hierdurch würde sie natürlich erst ihren vollen Wert erhalten, da die Analyse reiner Cerverbindungen selten von praktischer Bedeutung ist; vielmehr handelt es sich in den meisten Fällen um die Ermittelung des Cergehaltes in den natürlichen Erdgemischen oder in technischen Produkten. Theoretisch konnte man annehmen, dafs die Anwesenheit der anderen Glieder der Cerit- und Yttererdengruppe die Titration nicht störend beeinflussen würde, da dieselben nach den bisherigen Erfahrungen auf nassem Wege nicht höher oxydierbar sind, sondern nur durch Hydroperoxyd in labile Peroxydhydrate übergeführt werden können. Jedoch scheint, wie die folgenden Versuche ergeben, eine derartige Fehlerquelle „chemischer Natur“ vorhanden zu sein. Die Resultate für den Cergehalt fallen nämlich bei Anwesenheit anderer Erden stets etwas zu hoch aus; eine durchaus begründete Erklärung hierfür konnte allerdings nicht gefunden werden; doch scheint es, als fixierten tatsächlich auch die anderen Erden bei Gegenwart von vierwertigem Cer geringe Mengen Sauerstoff aus dem Oxydationsmittel.

Es wurden zunächst drei verschiedene Proben von Ceriterden analysiert, wie sie die Thoriumfabriken in Form von gemischten Carbonaten liefern, und zwar wurden die Cerbestimmungen doppelt ausgeführt, nämlich einmal nach der oben beschriebenen Perman-

ganatmethode und aufserdem zum Vergleich nach der bekannten Methode von v. Knorre[1], die auf der Oxydation der Ceroverbindungen mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung und der nachfolgenden Titration der so erhaltenen gelben Cerilösung mit Wasserstoffsuperoxyd beruht. Dafs dieses Verfahren annähernd richtige Resultate liefert, ist von v. Knorre selbst, wie auch von uns an synthetischen Mischungen mit genau bekanntem Cergehalte festgestellt worden; der Umstand, dafs die erhaltenen Werte nach unserer Erfahrung durchschnittlich einige zehntel Prozent zu niedrig ausfallen, kann den Wert der Methode nicht erheblich beeinträchtigen. Trotzdem wird man ein wesentlich einfacheres Verfahren, wie es die Permanganatmethode darstellt, nicht für überflüssig halten können, besonders wenn es sich darum handelt, den Gehalt eines Erdgemisches an Cer behufs Abscheidung desselben schnell zu ermitteln, wobei es auf weitgehende Genauigkeit der Resultate nicht ankommt.[2]

Bei den folgenden Versuchen, die sich auf zwei verschiedene Erdgemische beziehen (I u. II), wurde genau so verfahren wie vorher im Falle der reinen Cerlösungen, d. h. es wurde mit der neutralen Nitratlösung der gewogenen Erden, die zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt war, in ein abgemessenes Volumen der mit Magnesia versetzten Permanganatlösung bis zur Entfärbung hineintitriert.

Die $KMnO_4$-Lösung enthielt im Liter 3.2263 g $KMnO_4$, entsprechend 10.523 g $CeO_2$.

Die Erdlösung enthielt in 100 ccm 2.6824 g Erden.

I.

| Nr. | Angew. Oxyde g | Verbr. ccm $KMnO_4$ | Gef. g $CeO_2$ | $CeO_2$ % | nach v. Knorre bestimmt % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.4051 | 14.95 | 0.1573 | 38.85 | 37.80; 37.61 |
| 2 | 0.4018 | 14.45 | 0.1578 | 37.85 | |
| 3 | 0.3546 | 12.70 | 0.1337 | 37.57 | |
| 4 | 0.2602 | 9.40 | 0.0989 | 38.01 | |
| 5 | 0.2119 | 7.90 | 0.0831 | 38.74 | |
| | | | II. | | |
| 6 | 1.006 | 40.0 | 0.4209 | 41.84 | 40.62 |
| 7 | 1.000 | 40.0 | 0.4209 | 42.00 | 40.62 |

[1] v. Knorre, *Z. angew. Chem.* 1897, 685, 717; *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **33**, 1924.

[2] Die Methode von v. Knorre erfordert eine sehr sorgfältige Vorbereitung der Lösung. Der Schwefelsäuregehalt derselben muß in jedem Falle dem Cer-

Wie ersichtlich, sind die mit Hilfe der Permanganatmethode erhaltenen Werte durchschnittlich höher als die nach v. KNORREs Methode ermittelten. Zur Aufklärung der Ursache dieser Differenz[1] schien es erforderlich, synthetische Mischungen von Cer mit den anderen Ceriterden mit Kaliumpermanganat zu titrieren. Die Materialien, die zu diesem Zwecke verwendet wurden, waren zunächst chemisch reines Ceronitrat, aus den Roherden durch Abscheidung in Form von Ceriammoniumnitrat hergestellt, und ferner die Gemische von Didym und Lanthan,[2] die von Cer durch Fällung mit Kaliumpermanganat befreit worden waren. Es mufste jedoch zweifelhaft erscheinen, ob diese Erden nicht tatsächlich doch noch geringe Cermengen enthielten, obwohl sie nach der Prüfung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd frei davon zu sein schienen.[3] Tatsächlich ergab sich, dafs eine einmalige Fällung mit Kaliumpermanganat das Cer nicht absolut entfernt, sondern, dafs zur Eliminierung der letzten Spuren diese Operation mehrfach zu wiederholen ist, worüber im nächsten Kapitel eingehender berichtet wird. Immerhin sind die nach der ersten Abscheidung den Erden noch anhaftenden Cermengen so geringfügig, dafs sie das Resultat der Titrationen praktisch nicht beeinflussen.[4] Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Cerbestimmung in synthetischen Lösungen, deren Cergehalt genau bekannt war. Die zugesetzten Didymerden waren durch wiederholte Behandlung mit Kaliumperganat rigoros von Cer befreit worden. Da es sich in diesem Falle darum handelte, den Einflufs der Zusätze auf den Ausfall der Cerbestimmung genau kennen zu lernen, so wurde der Titer der für diese Versuche benutzten Ceronitratlösung nicht gewichtsanalytisch, sondern ebenfalls mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von Magnesia festgestellt. Die

---

gehalte entsprechend abgestimmt sein, da bei zu starker Acidität die Oxydation mit Persulfat unvollkommen ist, während bei zu schwacher basisches Cerisulfat ausfällt. Andererseits ist eine häufige Kontrolle des sehr veränderlichen Titers der Wasserstoffsuperoxydlösung erforderlich.

[1] Von der Abwesenheit fremder, durch $KMnO_4$ oxydierbarer Stoffe wie FeO, MnO etc. hatte man sich überzeugt.

[2] Die Erdgemische enthalten, wie bekannt, auch noch geringe Mengen an Samarium und Yttererden.

[3] MARC, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1902**, 2370, sowie R. J. MEYER, diese Zeitschr. **41**, 97, haben gezeigt, daß kleine Mengen Cers mittels der Reaktion von LECOQ DE BOISBAUDRAN nicht nachweisbar sind.

[4] Der Cergehalt der Erden betrug nach der ersten Abscheidung mit $KMnO_4$ ungefähr noch 0.17 %.

benutzte Cerlösung enthielt nach dem Resultat dieser Titration in 100 ccm 1.754 g $CeO_2$. Hiervon wurden für jeden Versuch 50 ccm entsprechend 0.877 g $CeO_2$, zusammen mit von Versuch zu Versuch steigenden Mengen der anderen Ceriterden, auf 100 ccm aufgefüllt und davon aliquote Teile zur Titration verwendet. Die Werte für die angewandten und gefundenen Mengen in folgender Tabelle sind auf den Gehalt von 100 ccm der Lösung umgerechnet.

| Nr. | Ang. g $CeO_2$ in 100 ccm | Zusatz an anderen Erden g | Summe d. angew. Oxyde | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % $CeO_2$ im Gemisch | Ber. % $CeO_2$ | Diff. % | % d. ang. Menge $CeO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.877 | 0.7 | 1.577 | 0.8930 | 56.63 | 55.6 | 1.02 | 101.82 |
| 2 | 0.877 | 1.4 | 2.277 | 0.9085 | 39.90 | 38.52 | 1.38 | 103.59 |
| 2 | 0.877 | 25.0 | 25.877 | 1.0615 | 4.10 | 3.39 | 0.71 | 121.04 |

Etwas günstiger gestalteten sich die Resultate in einer anderen Versuchsreihe, bei der der relative Gehalt der Mischungen an Cer ein erheblich gröſserer war:

| Nr. | Ang. g $CeO_2$ in 100 ccm | Zusatz an anderen Erden g | Summe d. angew. Oxyde | Gef. g $CeO_2$ | Gef. % $CeO_2$ im Gemisch | Ber. % $CeO_2$ | Diff. % | % d. ang. Menge $CeO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1.834 | 0.2 | 2.034 | 1.834 | 90.17 | 90.17 | 0.00 | 100.00 |
| 5 | 1.834 | 0.6 | 2.434 | 1.855 | 76.21 | 75.35 | 0.86 | 101.14 |
| 6 | 1.884 | 1.0 | 2.834 | 1.855 | 65.45 | 64.71 | 0.74 | 101.14 |

Es geht aus diesen Resultaten deutlich hervor, daſs die Mehrbeträge an Cer, den die Titrationen gegenüber den angewandten Mengen ergeben, mit wachsendem Zusatz der anderen Erden ebenfalls anwachsen. Man konnte daran denken, daſs die Anhäufung von Nitraten in der Lösung den Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat verursache, doch ergaben Versuche, die mit Sulfatlösungen angestellt wurden, kein anderes Resultat. Demgemäſs muſste es sich um eine spezifische Wirkung der Zusätze handeln und es war zunächst nicht unwahrscheinlich, daſs die Ursache in einer partiellen Oxydation des Praseodyms oder Neodyms zu suchen sein könnte. Zur Beurteilung dieser Frage ist zunächst zu bemerken, daſs, wie festgestellt wurde, sowohl die Lösung der zugesetzten (cerfreien) Ceriterden als auch Lösungen von reinem Praseodym- oder Neodymnitrat für sich geringe Mengen einer mit Magnesia versetzten Kaliumpermanganatlösung zersetzen. Diese Wirkung dürfte durch die Anwesenheit geringer Mengen Cer hervorgebracht werden, die sich dem direkten Nachweise entziehen.[1] Jedenfalls ist der Einfluſs dieser Fehlerquelle ein viel zu geringer um zur Erklärung der

[1] Siehe im nächsten Abschnitte.

beobachteten Abweichungen dienen zu können. Einige Zahlen mögen zur Orientierung hierüber dienen.

1. 100 g der angewandten von Cer möglichst befreiten Ceriterden zersetzten $KMnO_4$ entsprechend 0.17 g $CeO_2$;

2. 100 g $Pr_2O_3$ zersetzten $KMnO_4$ entsprechend 1.78 g $CeO_2$;

3. 100 g $Nd_2O_3$ zersetzten $KMnO_4$ entsprechend 1.22 g $CeO_2$.

Im Anschlufs hieran sei zugleich bemerkt, dafs Lanthan- sowie Thoriumlösungen Permanganat nicht entfärbten, trotzdem die Anwesenheit dieser Erden in Mischungen mit Cer das Resultat der Titration ebenfalls erhöhte. In der folgenden Tabelle werden einige Versuche mit synthetischen Mischungen aus Cer mit reinem Praseodym, Neodym und Lanthan mitgeteilt:[1]

| Nr. | Angew. g $CeO_2$ | Zusatz g | Gef. $CeO_2$ g | % $CeO_2$ d. ang. Menge | % Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.866 | 0.1 $PrO_2$ | 0.871 | 100.5 | 0.5 |
| 2 | „ | 0.2 „ | 0.886 | 102.3 | 2.3 |
| 3 | „ | 0.6 „ | 0.888 | 102.5 | 2.5 |
| 4 | „ | 1.2 „ | 0.932 | 107.6 | 7.6 |
| 5 | 0.877 | 0.4 $Nd_2O_3$ | 0.890 | 101.6 | 1.6 |
| 6 | 0.877 | 1.0 „ | 0.895 | 102.0 | 2.0 |
| 7 | 0.877 | 0.6 $La_2O_3$ | 0.889 | 101.3 | 1.3 |

Von Interesse war es schliefslich, das Verhalten von Cer-Thoriummischungen zu untersuchen, deren Analyse in der Gasglühlicht-Industrie eine nicht unwichtige Rolle spielt:

| Nr. | Angew. g $CeO_2$ | Zusatz g $ThO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | % $CeO_2$ d. ang. Meng | % Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 2459 | 0.3069 | 0.2515 | 102.2 | 2.2 |
| 2 | 0.2575 | 0.3542 | 0.2617 | 101.6 | 1.6 |
| 3 | 0.0981 | 0.2466 | 0.1006 | 102.5 | 2.5 |
| 4 | 0.0067 | 0.6540 | 0.0073 | 109.0 | 9.0 |

Berücksichtigt man die erheblichen Überschüsse an Thorium, die besonders in den Versuchen 3 und 4 angewendet wurden — das Verhältnis von $CeO_2:ThO_2$ in Versuch 4 entspricht ungefähr dem der Auermischung — so ergibt sich, dafs der Einflufs des Thoriumzusatzes auf das Resultat tatsächlich sehr gering ist. Überhaupt würden die Fehler der Methode, die bei der obigen Art der

[1] Ausführlichere Daten enthält die Dissertation von A. Schweitzer: „Analytische Beiträge zur Kenntnis des Cers", Berlin 1907.

Berechnung sehr drastisch hervortreten, in praxi bedeutend weniger ins Gewicht fallen, da man ja den durch die Titration gefundenen Cergehalt in Prozenten der abgewogenen Mischung ausdrücken würde. In dieser Weise umgerechnet, würden die vier letzten Versuche folgendes Resultat ergeben:

| Nr. | Ang. g Oxyde $CeO_2 + ThO_2$ | Gef. g $CeO_2$ | Gef. $CeO_2$ % | Ber. $CeO_2$ % | % Diff. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5528 | 0.2515 | 45.50 | 44.48 | 1.02 |
| 2 | 0.6117 | 0.2617 | 42.78 | 42.10 | 0.68 |
| 3 | 0.3447 | 0.1006 | 29.18 | 28.46 | 0.72 |
| 4 | 0.6607 | 0.0073 | 1.11 | 1.01 | 0.10 |

Die Gesamtheit dieser Versuche läfst mit ziemlicher Sicherheit den Schlufs zu, dafs der Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat, den die Titration des Cers bei Gegenwart der anderen Erden ergibt, auf Rechnung einer geringen Superoxydbildung der letzteren zu setzen ist die in einer katalytischen, d. h. sauerstoffübertragenden Einwirkung des Cerihydroxyds ihre Erklärung findet. Dieser Schlufs gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung der Tatsache, dafs Oxyde, die einer solchen Peroxydierung überhaupt nicht fähig sind, wie etwa Aluminiumoxyd, einen derartigen Einflufs bei der Titration des Cers nicht ausüben.

Fafst man alle Erfahrungen zusammen, so darf man sagen, dafs sich die titrimetrische Bestimmung des Cers mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesia als praktisch brauchbar erweist, wenn sie auch hohen Ansprüchen an Genauigkeit nicht zu genügen vermag. In dieser Beziehung ist ihr die Methode von v. Knorre überlegen; doch übertrifft sie dieselbe erheblich an Einfachheit der Ausführung und kann sehr wohl dem Zwecke dienen den Cergehalt eines Gemisches von seltenen Erden mit grofser Annäherung zu ermitteln.

## Die Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat.

Die im vorigen Kapitel dargestellten Beobachtungen konnten nunmehr dazu dienen, eine rationelle Arbeitsweise für die Abscheidung des Cers zu gewinnen; jedoch war es ohne weiteres klar, dafs für diesen Zweck die Bedingungen, die sich bei der Titration als die günstigsten erwiesen hatten, gewisse Abänderungen erfahren mufsten. Vor allen Dingen bewirkt bei jener der Überschufs an zugesetzter Magnesia nicht nur die Ausfällung des Cers, sondern auch die der anderen Erden, so dafs eine Trennung auf diesem

Wege nicht zu erreichen ist. Es lag daher zunächst nahe, zu prüfen, ob noch schwächer basisch wirkende Stoffe, wie Calciumoxyd, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat geeignet wären, das vierwertige Cer zur Abscheidung zu bringen, ohne gleichzeitig die begleitenden Erden zu fällen. Nach dieser Richtung angestellte Versuche ergaben kein sehr befriedigendes Resultat. Unter diesen Umständen konnte man daran denken, den Betrag an zuzusetzender Magnesia nach vorhergehender titrimetrischer Bestimmung des Cergehaltes zu berechnen; ein solches Verfahren würde jedoch keine wesentlichen Vorteile bieten, da man in diesem Falle bequemer eine lösliche Base wie Natriumcarbonat verwenden kann. Diesen Weg hat zuerst Drossbach eingeschlagen; er ist später auch von Böhm beschritten worden, mit der Abänderung, daſs statt Natriumcarbonat Natronlauge verwendet wurde; schlieſslich haben sich auch Muthmann und Weiss dieser Methode mit Vorteil bedient. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daſs bei der Oxydation des Cers mit Kaliumpermanganat auf 3 Atome Cer 1 Molekül des Oxydationsmittels verbraucht wird, wie sowohl von Drossbach als auch von Muthmann und Weiss richtig angenommen wurde. Dieses Oxydationsverhältnis erfordert theoretisch 8 Äquivalente Basis zur Neutralisation der an das Cer gebundenen Säurereste, so daſs also zur vollständigen Fällung des Cers 4 Mol. $Na_2CO_3$ auf 1 Mol. $KMnO_4$ erforderlich sind.

Um zunächst ein Urteil über den Einfluſs der angewandten Sodamenge auf den Reinheitsgrad des abgeschiedenen Cers zu gewinnen, wurde eine neutrale Lösung von Ceriterden, deren Cergehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat und Magnesia vorher bestimmt worden war, unter stetem Umrühren langsam mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Soda versetzt, die auf 3 Atome Cer berechnet 1 Mol. $KMnO_4$ und 4 Mol. $Na_2CO_3$ enthielt, entsprechend der Reaktionsgleichung:

$$3CeCl_3 + KMnO_4 + 4Na_2CO_3 + 8H_2O = 3Ce(OH)_4 + Mn(OH)_4 + 8NaCl + KCl + 4CO_2 .$$

Nach Beendigung des Versuches enthielt das Filtrat noch geringe Mengen Cer. Das aus dem manganhaltigen Niederschlage mittels Chlorwasserstoffsäure und Oxalsäure isolierte Cer war nach spektroskopischer Prüfung schwach didymhaltig. Das erhaltene Cerdioxyd wurde gewogen. In zwei Versuchen wurden erhalten:

1. 1.22, 2. 1.26 g $CeO_2$; berechnet: 1.20 g.

Steigerte man den Sodagehalt von 4 auf 6 Mol., so erwies sich das Filtrat völlig frei von Cer, wogegen der Niederschlag stark mit Didym verunreinigt war. Bei solchen Versuchen wurde erhalten:

1. 1.67, 2. 1.68 g $CeO_2$; berechnet: 1.20 g.

Schliefslich konnte man bei Anwendung von nur 3 Mol. Soda, also einem geringeren Betrage als die Gleichung erfordert, im Filtrate starke Cerreaktion konstatieren, während das abgeschiedene Cer in 1 cm-Schicht der 10 $^0/_0$ige Lösung keine Didymbanden erkennen liefs und als Dioxyd die für ein Cer von hohem Reinheitsgrade charakteristische gelbgraue Färbung besafs. Die Ausbeute war dementsprechend geringer als die berechnete:

1. 1.0, 2. 1.07 g $CeO_2$; berechnet: 1.20 g.

Ganz analoge Resultate wurden bei Zufügung berechneter Mengen anderer Basen, wie Magnesia oder Calciumcarbonat, erhalten, jedoch bietet deren Anwendung keine Vorteile vor der des Natriumcarbonats; bei der Abscheidung gröfserer Mengen Cers ist sie sogar weniger empfehlenswert, weil die schwere Löslichkeit jener Stoffe und ihre geringe Hydroxylionen-Konzentration die Reaktion nicht unwesentlich verlangsamt. — Durch die im kleinen ausgeführten Versuche ist nun der Weg für das im grofsen einzuschlagende Verfahren vorgezeichnet. In der Praxis verfolgt man im allgemeinen bei der Abscheidung des Cers zwei verschiedene Ziele. Entweder handelt es sich darum, ein Erdgemenge von Cer vollständig zu befreien um die anderen Erden weiter zu untersuchen, oder man bezweckt die Herstellung eines möglichst reinen Cers. Im ersteren Falle wird die Mitfällung einer gewissen Menge Didyms unwesentlich sein, im letzteren wird man dieselbe möglichst zu vermeiden suchen und im Interesse der Reinheit des Cerniederschlages lieber eine geringe Menge Cer unausgefällt lassen, um so mehr, als man den Rest nachträglich aus dem Filtrat durch eine wiederholte Operation leicht entfernen kann.

Demnach verfährt man folgendermafsen: Die Lösung, welche die Erden als Nitrate oder Chloride enthalten kann, wird durch tropfenweises Zufügen von Natriumcarbonatlösung unter kräftigem Schütteln sorgfältig neutralisiert, bis eine Trübung eben bestehen bleibt. Man füllt nun diese Lösung zu einem bestimmten Volumen auf und titriert einen aliquoten Teil mit Magnesia und einer 10/n.-Kaliumperman-

ganatlösung in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise, indem man die Cerlösung aus einer Bürette in die mit Magnesia versetzte gemessene Permanganatlösung bis zur Entfärbung derselben zutropfen läfst. Das Verhältnis $3CeO_2 : 1KMnO_4$ ergibt dann den Cergehalt der Erden. Das anzuwendende Volumen der Permanganatlösung soll je nach dem mutmafslichen Cergehalt zwischen 5 und 25 ccm variieren. — Handelt es sich nun darum, das Cer vollständig zu entfernen, so löst man auf 1 g $CeO_2$ 0.31 g $KMnO_4$ und 2.8 g krystallisierte Soda (5 Mol.), erhitzt die Cerlösung auf 60—70°, hält sie durch automatisches Rühren in ständiger starker Bewegung und läfst die alkalische Permanganatlösung langsam zutropfen. Ist die Reaktion einmal eingeleitet, so läfst sie sich schnell zu Ende führen. Das Cerdioxydhydrat fällt mit dem Mangansuperoxydhydrat zusammen als braungelber, gut absaugbarer Niederschlag aus. — Für die Darstellung von reinem Cer wird die Gewichtsmenge der Soda verringert, und zwar derart, dafs man auf 1 g $CeO_2$ und 0.31 g $KMnO_4$ höchstens 1.66 g $Na_2CO_3 + 10H_2O$ (3 Mol.) anwendet. — Mit Bezug auf die Ausführung der Abscheidung ist noch zu bemerken, dafs dieselbe, falls man mit Soda arbeitet, nicht in derselben Weise vorgenommen werden darf, wie es bei der Titration Erfordernis ist, nämlich durch Zufügen der Cerlösung zur alkalischen Permanganatlösung sondern umgekehrt, weil in ersterem Falle der von vornherein vorhandene Sodaüberschufs die Mitfällung der anderen Erden bewirken würde.

Als Nachteil der geschilderten Methode könnte man es ansehen, dafs sie die titrimetrische Bestimmung des Cergehaltes verlangt, wenn auch die hiermit verbundene Unbequemlichkeit eine sehr geringe ist, da diese Operation — falls man eine 10/n.-Kaliumpermanganatlösung vorrätig hält — nur einige Minuten in Anspruch nimmt. Man kann aber in den meisten Fällen auch ganz gut ohne diese vorhergehende Bestimmung auskommen, insbesondere dann, wenn es sich um die vollständige Abscheidung des Cers handelt. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine Lösung, die auf 1 Teil $KMnO_4$ 9 Teile $Na_2CO_3 + 10H_2O$ enthält und läfst sie zu der neutralisierten Lösung der Erden unter kräftigem Rühren so lange zutropfen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit bleibend rot gefärbt ist; es ist dann alles Cer ausgefällt. — Dagegen bedient man sich bei der Herstellung eines möglichst reinen Cers — falls man die Titration vermeiden will — einer Lösung von 1 Teil $KMnO_4$ und 5 Teilen $Na_2CO_3 + 10H_2O$. Da dieselbe Kalium-

permanganat im Überschusse enthält, so bleibt die Flüssigkeit von vornherein nach jedem Zusatze schwach gefärbt und der Endpunkt läfst sich nur dadurch erkennen, dafs die Färbung plötzlich intensiver wird. Dies Kennzeichen ist jedoch unsicher und man tut gut, von Zeit zu Zeit der Flüssigkeit eine Probe zu entnehmen und derselben etwas Soda zuzusetzen; hierbei soll stets Entfärbung eintreten als Zeichen, dafs noch Cer im Filtrate gelöst ist, ein, wie gezeigt wurde, notwendiges Erfordernis für die Reinheit des ausfallenden Cers. Tritt dagegen keine Entfärbung ein, so mufs zur Hauptmenge etwas frische Cerlösung zugefügt werden. Wie ersichtlich, bietet dieses letztere Verfahren für die Reindarstellung des Cers keine wesentlichen Vorteile vor dem mit vorhergender Titration verknüpften.

Reindarstellung des Cers. Das aus dem Niederschlage erhaltene Cerdioxyd ist, wenn man auf 1 Mol. $KMnO_4$ weniger als 4 Mol. $Na_2CO_3$ anwendet, von hohem Reinheitsgrade. Es ist gewöhnlich schmutziggelb bis grau gefärbt und enthält nur sehr geringe Mengen Didym, meist wohl auch Spuren von Manganoxyden. Drossbach sowohl wie auch Böhm empfehlen, den Cer-Manganniederschlag mit verdünnter Salpetersäure auszulaugen, um auf diese Weise die mitgefällten Erden zu entfernen; dieses Verfahren führte uns jedoch nicht zum Ziel, trotzdem wir die Bedingungen vielfach abänderten; es löste sich hierbei vielmehr meist der gesamte Niederschlag zu einer roten kolloidalen Flüssigkeit, aus der sich nach einigem Stehen Mangansuperoxyd abschied. Es mag sein, dafs man diese Reinigungsoperation unter bestimmten, von uns nicht getroffenen Bedingungen mit Erfolg durchführen kann, doch scheint sie uns ohne wesentlichen Vorteil zu sein, da ein so hergestelltes Cer doch noch nicht den höchsten Ansprüchen, die man heute an die Reinheit desselben stellen kann, genügt. Es lag nahe, den bei der Fällung erhaltenen Niederschlag von Cer- und Mangandioxydhydrat direkt in Salpetersäure zu lösen und durch Überführung in Ceriammoniumnitrat zu reinigen. Hierbei tritt jedoch leicht eine teilweise oder vollständige Reduktion des Cers ein, indem in stark salpetersaurer Lösung Übermangansäure gebildet wird, während in schwächerer das vierwertige Cer auf primär gebildetes Mangansalz oxydierend einwirkt. Aus diesem Grunde mufs man das Mangan zunächst entfernen. Es geschieht dies am besten, indem man den Niederschlag in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Hydroperoxyd in der Hitze löst und dann das

Cer aus der sauren, stark verdünnten Lösung durch einen Überschufs von Oxalsäure fällt. Das Oxalat wird dann mit Natronlauge und Hydroperoxyd gekocht,[1] der gelbe Niederschlag ausgewaschen, in konzentrierter Salpetersäure gelöst und in bekannter Weise in Ceriammoniumnitrat übergeführt. Bei solcher Arbeitsweise ergab schon die erste Kristallisation des Doppelnitrats ein Oxyd von der charakteristischen blafsgelben Färbung, also ein annähernd chemisch reines Cer.

**Verhalten der von Cer mittels Kaliumpermanganat befreiten Erden (Didym, Lanthan).**

Die von Cer mittels der beschriebenen Methode scheinbar völlig befreiten Erden ergaben ein braunes Oxydgemisch, in dem weder durch Wasserstoffperoxyd noch durch Kaliumcarbonat Cer nachweisbar war. Trotzdem entfärbte die neutrale Lösung noch ein wenig Permanganat-Sodalösung und zwar konnte man durch Titration noch etwa 0.17 % $CeO_2$ nachweisen. Dafs Cer in so weitgehender Verdünnung durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisbar ist, ist schon früher mehrfach hervorgehoben worden. Dagegen lassen sich durch Wiederholung der Fällung mit Kaliumpermanganat auch die letzten Spuren Cer entfernen, und der Nachweis derselben gelingt dann ohne weiteres, wenn man die aus der reduzierten Lösung des Niederschlages gefällten Oxalate prüft. Hierbei zeigte sich, wie auch früher beobachtet wurde,[2] dafs die Reaktion mit Kaliumcarbonat an Empfindlichkeit der nach Lecoq de Boisbaudran ausgeführten wesentlich überlegen ist. Marc[3] empfiehlt zur Entfernung der letzten Spuren von Cer aus Didymoxyden die Behandlung der letzteren mit Chlorgas in schwach alkalischer Suspension nach dem Vorgange der bekannten von Mosander herrührenden Scheidungsmethode. Ein so gereinigtes Didym soll angeblich bei völliger Abwesenheit von Cer eine rein graue Farbe besitzen. An anderer Stelle wurde bereits von R. J. Meyer und Koss her-

---

[1] Man zersetzt zunächst durch Kochen mit Natronlauge, dekantiert, setzt dann erst in der Kälte das Hydroperoxyd zu, und kocht schliefslich einige Zeit, bis die Peroxyde vollständig zersetzt sind. Der Niederschlag mufs dann rein gelb gefärbt sein. Oxydiert man in der Hitze, so wird das Hydroperoxyd zum Teil unter Sauerstoffentwickelung zersetzt, ohne oxydierend zu wirken; der Niederschlag hat dann eine schmutziggelbe Färbung und besteht gröfstenteils aus unlöslichem Cero-Cerihydroxyd.

[2] R. J. Meyer, *Z. anorg. Chem.* **41** 1904), 97.

[3] Marc, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 2370.

vorgehoben, dafs die Färbung der Didymoxyde wahrscheinlich auch von ihrem Gehalte an Praseodym abhängt.[1] Wir haben das neuerdings vielfach bestätigt gefunden. Aber auch die Art des Glühens und die Glühtemperatur üben einen deutlichen Einflufs auf das Aussehen der Oxyde aus. Wir haben das von MARC bevorzugte Verfahren ebenfalls auf unsere mit Kaliumpermanganat vorbehandelten Didymerden angewandt. Verglühte man die Oxalate im Platintiegel bei hoher Temperatur, so resultierte tatsächlich ein graues Oxydgemenge, während eine andere Probe desselben Präparates im Porzellantiegel geglüht, die bekannte braune Färbung zeigte, die wiederum bei erneutem Erhitzen in Platin in die graue überging. Denselben Erfolg konnte man durch lange andauerndes Erhitzen auf hohe Temperatur auch in Porzellan erzielen. Derartige Unterschiede zeigen sich auch, je nachdem man mit stark reduzierender oder oxydierender Flamme erhitzt. Es handelt sich also hierbei um eine mehr oder weniger weitgehende Bildung von höheren Oxyden des Praseodyms. Jedenfalls dürfte eine braune Farbe der Didymoxyde kein sicheres Kriterium für die Gegenwart von Cer bilden.

Wir glauben, durch die vorstehend mitgeteilten Erfahrungen die Methode der Abscheidung des Cers mit Kaliumpermanganat auf einen sicheren Boden gestellt und ihre allgemeine Anwendbarkeit bewiesen zu haben. Man mag zugeben, dafs sie für die Reindarstellung gröfserer Quantitäten Cers keine wesentlichen Vorteile vor manchen anderen Verfahren bietet. Diesem Zwecke dienen beispielsweise die Methoden von BUNSEN-BRAUNER, von WYROUBOFF und VERNEUIL und von AUER-SCHOTTLÄNDER in ebenso vollkommener Weise. Wenn es sich aber um die Abscheidung kleinerer Mengen Cers oder um eine völlige Entfernung aus den begleitenden Cerit- resp. Yttererden handelt, so wird man an der Überlegenheit der Permanganatmethode über alle anderen diesem Zwecke dienenden Verfahren nicht mehr zweifeln können.

[1] R. J. MEYER und KOSS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3740.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, April 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1907.

# Über das Kupfersuperoxyd.

Von

L. Moser.

Im folgenden wurde die Art der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Kupfersalze untersucht und die resultierenden Endprodukte analysiert.

Es wurden dabei folgende Oxydationsmittel berücksichtigt:

I. Chlor in alkalischer Lösung.
II. Brom in alkalischer Lösung.
III. Ozon.
IV. Wasserstoffsuperoxyd.
V. Natriumsuperoxyd.
VI. Persulfate.
VII. Andere Superoxyde.

Über die Einwirkung von Ozon und von Persulfaten scheinen keine Beobachtungen vorzuliegen, während über den Einfluſs der übrigen angeführten Oxydantien auf Cuprisalze sich in der Literatur verschiedene, teils widersprechende Angaben finden.

## I. Chlor in alkalischer Lösung.

Wenn man Chlorgas in eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge einleitet, so soll sich nach Krüger[1] eine rote Lösung von kupfersaurem Kali bilden, das sich leicht unter Sauerstoffentwickelung und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes, der aus Kupferoxyd besteht, zersetzt. Mawrow[2] untersuchte ebenfalls die Einwirkung von Chlorgas auf Cuprisalze in kalialkalischer Lösung. Er führte eine Anzahl von Versuchen aus, wobei er die

---

[1] *Pogg. Ann.* **62** (1844), 447.
[2] *Z. anorg. Chem.* **32** (1900), 233.

Bedingungen dahin änderte, dafs er einerseits mit Kalilauge von verschiedener Dichte (1.09—1.4) und in verschieden grofsem Überschufs, andererseits unter Eiskühlung, bei mittlerer Temperatur und bei 100° arbeitete. In keinem Falle konnte er das Auftreten einer roten Färbung beobachten. Die getrockneten und analysierten Produkte ergaben, dafs der schwarze Körper hauptsächlich Kupferoxyd, Wasser und Spuren von aktivem Sauerstoff enthielt.

Es wurde eine gröfsere Anzahl von Versuchen durchgeführt, wobei Chlor als Oxydans und Natron- oder Kalilauge von verschiedener Dichte und in verschieden grofsem Überschusse vorhanden war. Während des Einleitens von Chlorgas begann nach kurzer Zeit, auch wenn unter Eiskühlung gearbeitet wurde, eine lebhafte Sauerstoffentwickelung aufzutreten und es entstand ein dunkel gefärbter Körper. Nachdem die Färbung des Produktes sich nicht mehr änderte, wurde das Einleiten unterbrochen und mit kaltem Wasser, unter Zuhilfenahme eines Rührwerkes so lange gewaschen, bis im Filtrate kein Chlor mehr nachweisbar war. Der so erhaltene Körper wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Er war von dunkelbrauner Farbe und sah unter dem Mikroskop einheitlich aus. Mit verdünnten Säuren gibt er kein Wasserstoffsuperoxyd; Kaliumpermanganatlösung wird nicht entfärbt, mit Salzsäure entwickelt er Spuren von Chlor.

Zum Zwecke der Analyse wurde das Kupfer auf elektrolytischem Wege, das Wasser in der üblichen Weise durch Erhitzen der Substanz in einem trockenen Luftstrome und durch Bestimmung der Gewichtszunahme eines mit Chlorcalcium gefüllten U-Rohres, der aktive Sauerstoff endlich nach Bunsen auf chlorometrischem Wege bestimmt.

Da es wohl möglich ist, dafs vorerst ein höheres Oxyd des Kupfers von geringer Beständigkeit entsteht, so wurde, um das langwierige Trocknen zu vermeiden, in dem feuchten Produkte das Verhältnis von Kupferoxyd zum aktiven Sauerstoff bestimmt.

| Nr. | ccm $Na_2S_2O_3$ | entspricht g O | g Cu | CuO : O | Temperatur in ° |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2.1 | 0.0016 | 0.6434 | 100 : 1 | 15 |
| 2 | 3.15 | 0.0024 | 0.8495 | 88 : 1 | 2 |

Bei den folgenden Versuchen wurden die gewaschenen Niederschläge getrocknet und dann analysiert. Die Ergebnisse waren die folgenden:

| Nr. | ccm n/1 $CuSO_4$ | ccm NaHO | Temp. in ° | In 100 Teilen gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | CuO | O | $H_2O$ | $Na_2O$ |
| 1 | 50 | 300 D = 1.1 | 15 | 96.2 | 0.02 | 1.95 | 1.9 |
| 2 | 50 | 300 D = 1.14 | 2 | 96.27 | 0.10 | 3.10 | 0.59 |
| 3 | 50 | 500 D = 1.4 | 80 | 96.15 | 0.06 | 2.54 | 2.02 |
| 4 | 50 | 500 D = 1.5 | 15 | 95.44 | 0.08 | 2.10 | 3.10 |
| 5 | 50 | 500 D = 1.5 | 2 | — | 0.06 | — | — |
| 6 | 50 | 500 D = 1.5 | 80 | — | 0.09 | — | — |

Trotz langen Auswaschens gelang es nicht, alkalifreie Niederschläge zu erhalten. Die Bestimmung des Alkali wurde beim Versuch 1 und 2 direkt ausgeführt, in den anderen Fällen wurde es aus der Differenz bestimmt.

Die von Krüger beschriebene unbeständige rote Lösung wurde nie erhalten, und ist das Produkt der Einwirkung des Chlors auch in natronalkalischer Lösung nur Kupferoxyd. Die Entstehung eines unbeständigen Primäroxydes mit Superoxydcharakter ist nicht ausgeschlossen, jedenfalls bewirkt die Hypochloritlösung den katalytischen Zerfall desselben, so dafs als Endprodukt Kupferoxyd resultiert. Die geringen Mengen von aktivem Sauerstoff deuten auf Spuren von unzersetztem Primäroxyd hin.

## II. Brom in alkalischer Lösung.

Vitali[1] will die Bildung von Kupfersuperoxyd gelegentlich der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Kupferoxydhydrat beobachtet haben und schlägt diese Reaktion zum qualitativen Nachweis geringer Kupfermengen vor. Auch in diesem Falle ist die Bildung dieses Körpers recht zweifelhaft, da, wie Piccini[2] gezeigt hat, ein echtes Superoxyd niemals durch Chlor oder Brom in alkalischer Lösung entstehen kann.

Die Versuche wurden mit Bromnatronlauge von verschiedener Dichte und in verschieden grofsem Überschusse durchgeführt. Bei der Einwirkung des Hypobromits bildete sich ein schwarz gefärbter Körper und es fand Entwickelung von Sauerstoff statt, die je nach

[1] *Boll. Chim. Farm.* 38 (1894), 668.
[2] *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 169.

der Konzentration der Lauge stärker oder schwächer war. Durch oftmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser wurde nun das schwarze Produkt so lange gewaschen, bis sich in der ablaufenden Flüssigkeit kein Brom und kein Alkali mehr vorfand. Beim Lösen des Körpers in verdünnten Säuren konnte aber dennoch ein geringer Bromgehalt festgestellt werden. Es scheint hier im geringen Maſse eine Komplexbildung stattzufinden, welche das Entstehen eines schwerlöslichen Salzes bewirkt. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht keine Spur Wasserstoffsuperoxyd, aus Salzsäure wurde kein Chlor in Freiheit gesetzt.

Bei den folgenden Versuchen wurde das feuchte Produkt nach dem Verfahren von BUNSEN auf seinen Gehalt an aktivem Sauerstoff untersucht und das Kupfer durch Elektrolyse abgeschieden.

Die Verhältniszahlen CuO : O waren die folgenden:

| Nr. | ccm n/1 $CuSO_4$ | ccm NaOBr | Temperatur in ° | CuO : O |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 300 D = 1.1 | 15 | 73 : 1 |
| 2 | 50 | 500 D = 1.4 | 15 | 79 : 1 |
| 3 | 50 | 300 D = 1.1 | 2 | 75 : 1 |

Bei den folgenden Versuchen wurde Kupferhydroxyd verwendet, das in Form einer feinen Suspension in Wasser vorhanden war.

| Nr. | ccm $Cu(OH)_2$ | ccm NaOBr | Temperatur in ° | CuO : O |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 50 | 300 D = 1.1 | 15 | 64 : 1 |
| 2 | 50 | 500 D = 1.4 | 15 | 75 : 1 |
| 3 | 50 | 300 D = 1.1 | 1 | 68 : 1 |
| 4 | 50 | 300 D = 1.1 | 80 | 95 : 1 |

Es entsteht demnach kein höheres Oxyd des Kupfers und ist die Angabe von VITALI unrichtig. Sehr wahrscheinlich kommt es auch hier zur primären Bildung eines höheren Oxyds, dessen Zerfall mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit zur schlieſslichen Bildung von Kupferoxyd führt. Die Bruttoreaktion wäre somit nach folgendem Schema darzustellen:

$$2Cu(OH)_2 + 2NaOBr = 2CuO + 2NaBr + 2H_2O + O_2.$$

### III. Ozon.

Ozon wirkt auf Cuprilösungen nicht oxydierend ein. Es wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, indem zuerst in der Kälte, dann in der Wärme gearbeitet wurde, wobei die Lösungen neutral und alkalisch waren. Dieses negative Verhalten des Ozons ist wohl erklärlich, da sein Oxydationsdruck, infolge der geringen Anzahl freier Sauerstoffatome ein kleinerer ist als jener von den meisten Oxydationsmitteln, bei welchen der Sauerstoff im statu nascendi einwirkt.

### IV. Wasserstoffsuperoxyd.

L. Thenard[1] hat 1818 zum ersten Male die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kupfersalze studiert. Er wendete es in sehr verdünntem Zustande in geringem Überschusse in alkalischer Lösung an und erhielt einen olivengrünen Körper, der sich unter Sauerstoffentwickelung rasch zersetzte. Er gibt an, dafs der Körper etwa zweimal so viel Sauerstoff als Kupfer enthalte. C. Weltzien[2] fügte Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lösung von Kupferammonsulfat und bekam ebenfalls einen olivengrünen Niederschlag, den er an der Luft trocknete. Nach einer Analyse, bei der Kupferoxyd und Wasser direkt, der Sauerstoff aus der Differenz bestimmt wurde, schliefst er auf die Zusammensetzung von $CuO_2.H_2O$. Er fand ferner, dafs durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Superoxyd kein Chlor, sondern Wasserstoffsuperoxyd und Sauerstoff entstehe. W. Schmid[3] behauptete, dafs die Bildung dieses Körpers nur dann erfolge, wenn das zur Anwendung gelangende Cuprisalz eisenhaltig ist. G. Krüss[4] schüttelte fein verteiltes Kupferhydroxyd mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd bei 0° und liefs es damit durch 5 Tage in Berührung. Er erhielt ebenfalls einen olivengrün gefärbten Niederschlag, der mit Alkohol und Äther gewaschen wurde und im trockenen Zustande der annähernden Zusammensetzung $CuO_2.H_2O$ entsprach. Zu bemerken wäre, dafs der Sauerstoff wieder aus der Differenz bestimmt, und auf einen Alkaligehalt gar keine Rücksicht genommen wurde. Krüss gibt aufserdem noch an, dafs noch eine unbeständige Zwischenstufe zu existieren scheine, deren Färbung eine grasgrüne ist. Die erste direkte Bestimmung des

[1] *Ann. chim. phys.* 9 (1818), 51.
[2] *Ann.* 140 (1866), 207.
[3] *Journ. prakt. Chem.* 98, (1866) 136.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 2593.

Superoxydsauerstoffes rührt von Th. Osborne her.[1] Er behandelte das Kupferoxydhydrat mit Wasserstoffsuperoxyd von verschiedener Konzentration und erhielt je nach der Dauer der Einwirkung und der Menge desselben verschieden gefärbte Produkte (von grasgrün bis braun). Er löste die noch feuchten Körper in verdünnter Schwefelsäure und bestimmte das gebildete Wasserstoffsuperoxyd durch eine Permanganatlösung. Dabei nahm er aber keine Rücksicht auf den durch Säuren gleichzeitig freigemachten Sauerstoff und er gelangte daher im günstigsten Falle zu einem Verhältnis von $CuO : O = 1.2 : 1$.

Zu den folgenden Versuchen wurde als Ausgangsmaterial ein Kupfersulfat oder Kupferchlorid verwendet, das vollkommen eisenfrei befunden wurde. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde in Form des Merkschen Perhydrol verwendet und zeigte ebenfalls den erwünschten Grad von Reinheit. Die zur Herstellung des Kupferhydroxyds benutzte Kali- oder Natronlauge war ebenfalls frei von Eisen, die Fällung des Kupfersalzes geschah in der Kälte, wobei die Lauge im ganz geringen Überschufs vorhanden war. Das Auswaschen wurde durch oftmaliges Dekantieren mit kaltem Wasser durchgeführt und diese Operation so oft wiederholt, bis kein $SO_4''$ oder $Cl'$ im Filtrate nachweisbar war.[2]

Fügt man zu einer n/2-Kupfersulfatlösung Wasserstoffsuperoxyd von 3 % hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelbgrün und sieht im auffallenden Lichte trübe aus, ohne dafs sich, auch bei längerem Stehen, ein unlösliches Produkt abscheiden würde. Wendet man 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd an, so fällt sofort ein gelbgrüner Niederschlag heraus und es entweicht Sauerstoff, jedoch zeigt auch in diesem Falle die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit die Farbe des Cupriions. Der Vorgang läfst sich durch folgendes Schema darstellen:

$$Cu^{\cdot\cdot} + H_2O_2 \rightleftarrows CuO_2 + 2H^{\cdot}.$$

Die im Sinne von links nach rechts verlaufende Reaktion wird bald durch den entgegengesetzten Vorgang begrenzt, indem die Konzentration der entstehenden H-Ionen die weitere Bildung von Kupfersuperoxyd hindert. Fügt man nun, um die schädliche Wirkung derselben aufzuheben, ein Alkali hinzu, so findet stürmische Sauerstoffentwickelung statt, indem das Hydroperoxyd in der alkalischen

[1] *Chem. News* 55 (1887), 263.

[2] Trotzdem läfst sich das Alkali nicht vollkommen auswaschen und rührt daher der Alkaligehalt des Kupfersuperoxydes davon her.

Lösung durch das Kupfersuperoxyd katalytisch zersetzt wird, wie dies ja auch bei vielen anderen höheren Oxyden ($MnO_2$, $PbO_2$) der Fall ist.

Es ergibt sich daher aus dieser Überlegung, dafs die günstigsten Bedingungen, um das Gleichgewicht möglichst auf die rechte Seite der Gleichung zu verlegen, eine neutrale Lösung sein wird und um das Entstehen von freier Säure zu verhindern, Kupferhydroxyd als Ausgangsprodukt zu wählen ist. Aufserdem ist es günstig, die Temperatur möglichst nahe dem 0-Punkte zu wählen, um den Zerfall des Kupfersuperoxyds zu verzögern.

Die Darstellung des Kupfersuperoxyds geschah auf folgende Weise: In das im Wasser fein verteilte, abgekühlte Kupferoxydhydrat wurde unter Umrühren Hydroperoxyd einfliefsen gelassen, bis letzteres im geringen Überschusse vorhanden war. Während dieser Operation änderte die Suspension ihre Färbung von grünblau über braungrün bis braun, und es entstand, je nach der Konzentration des angewendeten Wasserstoffsuperoxyds (10 %—30 %) eine mäfsige oder stärkere Sauerstoffentwickelung. Wenn sich die Farbe des Niederschlages nicht mehr änderte, was nach 5—10′ meist der Fall war, wurde rasch abgesaugt und das Superoxyd durch öftere Dekantation mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis Titansulfat im Filtrate keine Gelbfärbung mehr verursachte, der Niederschlag also frei von Wasserstoffsuperoxyd war. War die Hauptmenge des Hydroperoxyds vom Niederschlage einmal entfernt, so begann die Sauerstoffentwickelung aufzuhören und es konnte das Dekantieren rasch ausgeführt werden, da sich das Kupfersuperoxyd leicht und vollständig absetzte.

Das entstandene Produkt hat eine braune Farbe und sieht, unter dem Mikroskop betrachtet, krystallinisch aus. Es löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Es verlaufen demnach folgende 2 Reaktionen nebeneinander.

1. $CuO_2 + 2H^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + H_2O_2$
2. $2CuO_2 + 4H^{\cdot} = 2Cu^{\cdot\cdot} + 2H_2O + O_2$.

Osborne[1] hat auf die Entwickelung von Sauerstoff gar keine Rücksicht genommen, daher erhält er zu niedrige Werte für den Superoxydsauerstoff. Zum Zwecke der Analyse wurden vorerst Versuche angestellt um auf gasvolumetrischem Wege zum Ziele zu ge-

[1] l. c.

langen, indem Platinschwamm als Katalysator verwendet wurde um das entstehende Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören und die gesamte entwickelte Sauerstoffmenge zu messen. Nun entwickelt sich zwar anfangs sehr viel Sauerstoff durch den Einflufs des fein verteilten Platins, später nimmt aber die Reaktionsgeschwindigkeit sehr ab und es dauert geraume Zeit ($24^h$ und länger) bis die vollkommene Zersetzung des Hydroperoxyds in der sauren Lösung ihr Ende erreicht hat. Infolge dieser langen Reaktionsdauer wird eine ganz geringe Undichtheit des Apparates oder die Diffusion des Gases durch Kautschukschläuche zu einer grofsen Fehlerquelle und gibt Veranlassung zu unrichtigen Resultaten. Auch wurde die Anwendung von Platinsol in Frage gezogen, doch ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit noch kleiner als im anderen Falle.

Richtige Ergebnisse konnte demnach nur ein kombiniertes Verfahren bieten, das der Eigenart der beiden Vorgänge Rechnung trägt. Die Zersetzung des Superoxyds wurde im Azotometer mit verdünnter Säure vorgenommen und das Volumen des entwickelten Sauerstoffes gemessen, die Flüssigkeit wurde dann in ein Becherglas gegossen und das entstandene Hydroperoxyd mit Permanganatlösung titriert. Das Kupfer wurde durch Elektrolyse in derselben Probe bestimmt, wobei sich das Mn als Superoxyd an der Anode abschied.

Da das Kupfersuperoxyd ein unbeständiger Körper ist, der während des Trocknens ständig Sauerstoff verliert, so wurde vorerst das Hauptgewicht auf die Bestimmung des Verhältnisses Kupferoxyd zu Superoxydsauerstoff im feuchten Produkte gelegt.

Die durch eine gröfsere Versuchsreihe gefundenen Verhältniszahlen waren die nachstehenden:

(S. Tabelle, S. 129.)

Das verwendete Wasserstoffsuperoxyd war in der Mehrzahl der Fälle 30 %, einigemal wurde es auch 10 % verwendet, es hatte aber die Konzentrationsänderung keinen Einflufs auf das Resultat; auch war es gleichgültig, ob ein grofser oder geringer Überschufs davon vorhanden war. Die Versuche 8—11 zeigen, dafs längere Berührung des Hydroperoxyds mit dem Niederschlage nicht von Nutzen ist. Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den Angaben von Krüss,[1] der eine 5tägige Behandlung des Kupferhydroxyds mit Wasserstoffsuperoxyd vorschlägt.

[1] l. c.

| Nr. | O in g gasf. best. | ccm $KMnO_4$ | gefunden Gesamt-O in g | gefunden Cu in g | CuO : O akt. | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.0061 | 50.45 | 0.0738 | 0.3190 | 1.08 : 1 | Eiskühlung, das $H_2O_2$ blieb 5—13′ lang in Berührung mit dem Kupfersuperoxyd |
| 2 | 0.0027 | 43.3 | 0.0389 | 0.1752 | 1.13 : 1 | |
| 3 | 0.0168 | 38.3 | 0.0489 | 0.2150 | 1.1 : 1 | |
| 4 | 0.0068 | 15.5 | 0.0276 | 0.1150 | 1.04 : 1 | |
| 5 | 0.0051 | 40.5 | 0.0390 | 0.1594 | 1.03 : 1 | |
| 6 | 0.0098 | 62.3 | 0.0062 | 0.2945 | 1.19 : 1 | |
| 7 | 0.0030 | 25.40 | 0.0368 | 0.1595 | 1.08 : 1 | |
| 8 | 0 0040 | 38.15 | 0.0860 | 0.1774 | 1.22 : 1 | Eiskühlung, das $H_2O_2$ blieb bei 8—10 1[h], bei 11 durch 24[h] dabei |
| 9 | 0 0015 | 78.7 | 0.0673 | 0.3232 | 1.2 : 1 | |
| 10 | 0.0071 | 109.5 | 0.1542 | 0.7416 | 1.16 : 1 | |
| 11 | 0.0016 | 44.6 | 0.0576 | 0.2938 | 1.28 : 1 | |
| 12 | 0.0039 | 88.0 | 0.1222 | 0.5730 | 1.17 : 1 | Temperatur 8—15°, das $H_2O_2$ wurde nach 5′ abgesaugt |
| 13 | 0.0015 | 76.9 | 0.0658 | 0.3020 | 1.15 : 1 | |
| 14 | 0.0027 | 38.5 | 0.0350 | 0.1658 | 1.20 : 1 | |

Wurde keine Rücksicht auf den durch Säuren freigemachten Sauerstoff genommen, sondern das Wasserstoffsuperoxyd direkt mit Permanganat bestimmt, so erhielt ich folgende Zahlen, welche durchschnittlich geringere Sauerstoffwerte ergaben:

| Nr. | ccm $KMnO_4$ | entspricht O in g | gefunden Cu in g | CuO : O akt. | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 36.5 | 0.0305 | 0.1489 | 1.2 : 1 | Dieselb. Versuchsbedingungen wie früher bei Nr. 1—8 |
| 2 | 39.65 | 0.0664 | 0.1825 | 1.3 : 1 | |
| 3 | 23.5 | 0.0196 | 0.0993 | 1.26 : 1 | |
| 4 | 43.65 | 0.0365 | 0.2257 | 1.5 : 1 | Trockenes Produkt |

Es erscheint durch die angestellten Versuche als sicher festgestellt, dafs das Atomverhältnis vom Kupfer: Superoxydsauerstoff wie 1 : 1 ist. Wegen der Zersetzlichkeit des feuchten Produktes konnten trotz Eiskühlung und möglichst rascher Analyse nur Grenzwerte erreicht werden, welche in einigen Fällen dem obigen Verhältnisse sehr nahe kamen. Tiefere Temperaturen als 0° zu wählen ist nicht möglich, weil das als Suspension vorhandene Kupferhydroxyd zu Klumpen erstarrt und dadurch eine innige Berührung mit dem Wasserstoffsuperoxyd verhindert.

Eine Anzahl von den in feuchtem Zustande untersuchten Produkten wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet. Bei der Bestimmung des Atomverhältnisses zwischen Kupferoxyd und Sauerstoff zeigte es sich, dafs der Gehalt

an Superoxydsauerstoff in der feuchten Substanz rasch zurückging, später aber langsam, jedoch stetig abnahm. Um den Trockenprezefs zu beschleunigen, wurde in mehreren Fällen nach dem Waschen mit Wasser und möglichst vollständigem Absaugen desselben mit wenig Alkohol nachgewaschen und dieser sofort durch Äther verdrängt. Die Ätherdämpfe wurden durch Absaugen im Vakuum möglichst entfernt.

Ein mit Alkohol und Äther gewaschenes und getrocknetes Produkt ergab die nachstehenden Zahlen, welche wegen besserer Übersicht alle auf eine Einwage von 0.5 g Substanz berechnet wurden. Die Angaben über den volumetrisch gefundenen Sauerstoff wurden auf eine Temperatur von 15° und einen Barometerstand von 760 mm reduziert.

| Nr. | Analysiert n. Tagen | ccm O | ccm $KMnO_4$ | In 100 Teilen sind | | Atomverh. CuO : O akt. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Ges. O in g | CuO in g | |
| 1 | sofort | 1.1 | 76.9 | — | — | 1.15 : 1 |
| 2 | 2 | 3.8 | 40.33 | 10.57 | 72.31 | 1.37 : 1 |
| 3 | 3 | 5.4 | 32.41 | 10.03 | 73.71 | 1.47 : 1 |
| 4 | 4 | 5.8 | 31.80 | 10.08 | 73.66 | 1.46 : 1 |
| 5 | 8 | 6.2 | 29.68 | 9.92 | 73.90 | 1.49 : 1 |
| 6 | 16 | 8.4 | 27.6 | 9.64 | 74.09 | 1.55 : 1 |
| 7 | 28 | 11.7 | 22.38 | 9.14 | 74.23 | 1.63 : 1 |
| 8 | 36 | 8.09 | 25.28 | 8.95 | 74.27 | 1.67 : 1 |
| 9 | 72 | 8.8 | 23.95 | 8.76 | 75.24 | 1.73 : 1 |
| 10 | 92 | 8.4 | 23.95 | 8.66 | 75.47 | 1.75 : 1 |

Interessant ist die Tatsache, dafs die durch Säuren aus dem Kupfersuperoxyd freigemachte Sauerstoffmenge in dem Mafse langsam wächst, als der stetige Zerfall des Peroxyds fortschreitet. Bei der Untersuchung des feuchten, also möglichst unzersetzten Produktes erhielt ich stets, wie auch aus dem Versuch 1 der obigen Reihe hervorgeht, sehr wenig gasförmigen Sauerstoff (1—3 ccm).

Das Volumen des so entwickelten Sauerstoffs kann als Kriterium für die Reinheit des Kupfersuperoxyds angesehen werden. Während der langsamen Zersetzung desselben wächst die durch Säuren entstehende Menge Sauerstoff bis zu einer gewissen Grenze — es scheint dabei das Peroxyd einen mehr unechten Charakter anzunehmen — (bis Nr. 7 in obiger Tabelle), um dann parallel mit dem Gesamtoxydationswert abzunehmen. Vielleicht entsteht dabei eine sehr unbeständige Zwischenstufe, welche die Brücke zum letzten Zerfallsprodukt, dem Kupferoxyd bildet. Dieser Übergang spricht wieder

dafür, dafs ein tiefgehender Unterschied zwischen Ozoniden und Antozoniden nicht anzunehmen ist und dafs der Konzentration, eine wichtige Rolle zukommt. Eine weitere Stütze für diesen Übergangscharakter bietet die Tatsache, dafs das mit konzentrierter Salzsäure behandelte Superoxyd so viel Chlor aus ihr in Freiheit setzt, das es etwa dem dritten Teile des Gesamtsauerstoffgehaltes entspricht.

Zwei Versuche, welche mit einem getrockneten Superoxyde angestellt wurden, hatten folgendes Ergebnis:

| Nr. | Einwage in g | verbraucht ccm $Na_2S_2O_3$ | entspricht O in g | entspricht O in % | wirklicher Gehalt O akt. in % | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.0000 | 35.6 | 0.0285 | 2.85 | 8.88 | HCl (1 : 1) |
| 2 | 0.2554 | 11.2 | 0.0090 | 3.52 | 11.02 | HCl(D = 1.19) |

Dasselbe Produkt, mit sehr verdünnter Salzsäure (n/2-) behandelt, lieferte, wie immer, Sauerstoff in geringer Menge und Wasserstoffsuperoxyd.

Die Untersuchung einer Anzahl getrockneter Produkte, welche nur mit Wasser gewaschen wurden, ergab folgende Werte:

| Nr. | Einwage | ccm O | ccm $KMnO_4$ | Gesamt-O akt. in g | In 100 Teilen CuO | In 100 Teilen O akt. | Atomverhältnis CuO : O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5492 | 10.60 | 46.59 | 0.0682 | 72.15 | 9.66 | 1.5 : 1 |
| 2 | 0.7796 | 12.2 | 46.5 | 0.0786 | 76.60 | 10.08 | 1.52 : 1 |
| 3 | 0.7670 | 22.8 | 29.0 | 0.0530 | 75.55 | 8.88 | 1.72 : 1 |

Die folgende Versuchsreihe stammt von Produkten her, welche mit Alkohol und Äther gewaschen worden waren und dadurch rascher getrocknet werden konnten. Sie weisen durchschnittlich einen etwas höheren Sauerstoffgehalt auf.[1]

| Nr. | Einwage | ccm O | ccm $KMnO_4$ | Gesamt-O akt. in g | In 100 Teilen CuO | In 100 Teilen O akt. | Atomverhältnis CuO : O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.5262 | 6.5 | 33.15 | 0.0531 | 73.66 | 10.09 | 1.46 : 1 |
| 2 | 0.5253 | 5.6 | 33.70 | 0.0527 | 73.71 | 10.03 | 1.47 : 1 |
| 3 | 0.5000 | 4.1 | 56.5 | 0.0531 | 73.35 | 10.62 | 1.38 : 1 |

Aus den angeführten Versuchen ist zu ersehen, dafs das Kupfersuperoxyd in feuchtem Zustande eine partielle Zersetzung erleidet.

[1] Tatsächlich wurden in beiden Fällen mehr Versuche ausgeführt, der Kürze halber sind nur einige Durchschnittsversuche herangezogen worden.

Wie aus der auf S. 130 angegebenen Tabelle ersichtlich ist, zeigt der Übergang aus dem feuchten Zustande in den trockenen den gröfsten Sprung in den Verhältniszahlen, im weiteren Verlaufe ist der Zerfall ein langsamer. Hätte Krüss[1] in dem getrockneten Produkte eine direkte O-Bestimmung vorgenommen, so wäre er unmöglich zu den fast theoretischen Sauerstoffwerten gelangt.

Wegen der erwähnten Zersetzlichkeit ist es schwierig, die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers vorzunehmen. Hat man nur mit Wasser gewaschen und trocknet man über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd, so dauert es geraume Zeit bis die Substanz von der mechanisch anhaftenden Feuchtigkeit befreit ist. Während dieser Zeit findet nun, wie gezeigt wurde, eine teilweise Zersetzung statt. Wäscht man mit Alkohol und Äther, so wird der Trockenprozefs zwar bedeutend verkürzt, es haften jedoch die letzten Spuren von Äther sehr fest und sind auch durch längeres Evakuieren kaum vollständig zu entfernen.

Als nun die Substanz zum Zwecke der Wasserbestimmung in einem Rohr erwärmt wurde, fand unter Einwirkung des Ätherdampfes ein plötzlicher Zerfall des Kupfersuperoxydes statt, der häufig die Analysensubstanz bis in das zur Aufnahme des Wassers bestimmte U-Rohr schleuderte. Einigemale war diese Zersetzung von einer Lichterscheinung begleitet.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur können Spuren von Äther einen plötzlichen Zerfall des Superoxyds herbeiführen. Diese Beobachtung wurde gemacht, als eine gröfsere Menge trockenes Kupfersuperoxyd, das nicht im mindesten mehr nach Äther roch, mit einem Platinspatel auf einem Uhrglase zerrieben wurde. Es kam dabei zu einer ungefährlichen Explosion, der Rückstand war nur mehr Kupferoxyd.

Unter der Voraussetzung, dafs, falls die Substanz überhaupt Wasser enthält, eine chemische Bindung desselben vorliegt, mufs beim Zerfall die Sauerstoff- und Wasserabgabe parallel verlaufen, und das Atomverhältnis des gefundenen Wassers zum Sauerstoff ein einfaches sein. Da nun im feuchten Körper der Sauerstoffgehalt zum Kupferoxyd sich wie 1 : 1 verhält, in dem trockenen Produkte sich dieses Verhältnis zuungunsten des Sauerstoffs verschiebt, so mufs sich derselbe Vorgang auch für Wasser abspielen und die Verhältniszahlen zwischen letzterem und dem Sauerstoff wieder wie 1 : 1 oder ein Vielfaches davon sein.

[1] l. c.

Es wurde deshalb in der Weise verfahren, dafs die kohlensäurefreie Luft zuerst vorgewärmt und dann über das in einem Verbrennungsrohr befindliche Kupfersuperoxyd, welches zwischen zwei Asbestpfropfen lag, darübergeleitet wurde. Erst nach einiger Zeit wurde mäfsig erwärmt, schliefslich geglüht und das Wasser durch Chlorcalcium aufgefangen.

| Nr. | In 100 Teilen gefunden | | Atomverhältnis | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|
| | O | $H_2O$ | $H_2O:O$ | |
| 1 | 10.54 | 11.98 | 1.01 : 1 | mit Alk. + Äther gewaschen |
| 2 | 11.22 | 11.23 | 1 : 1.12 | „ |
| 3 | 9.60 | 12.02 | 1.11 : 1 | nur mit Wasser gewaschen |
| 4 | 10.94 | 11.48 | 1 : 1.07 | mit Alk. + Äther gewaschen |
| 5 | 8.90 | 10.89 | 1.08 : 1 | nur mit Wasser gewaschen |

Aus den gewonnenen Zahlen darf man den Schlufs ziehen, dafs das Kupfersuperoxyd ein Molekül Wasser im unzersetzten Zustande enthält.

Aus den gesamten Untersuchungen geht demnach hervor, dafs die Formel des Kupfersuperoxyds $CuO_2.H_2O$ ist.

Eigenschaften:

Kupfersuperoxyd ist im reinen Zustande ein brauner, krystallinischer Körper, im feuchten Zustande rasch zersetzlich, im trockenen findet ein langsamer Zerfall unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff zu Kupferoxyd statt, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff, die Flüssigkeit reagiert neutral. In verdünnten Säuren leicht löslich unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und wenig Sauerstoff, in konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwickelung und Abgabe von Sauerstoff löslich, mit Alkalien setzt es sich um unter Bildung von Hydroxyd und Sauerstoffentwickelung.

Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt, in alkalischer und neutraler Lösung wirkt es katalytisch auf Wasserstoffsuperoxyd ein. Es verhält sich gröfstenteils wie ein echtes Superoxyd, was der Verwandschaft des Kupfers zu den Alkalien entsprechend ist. Im unreinen Zustande ist es olivengrün bis grasgrün gefärbt (enthält noch Kupferhydroxyd).

### V. Natriumsuperoxyd.

Die Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Cuprisalze wurde bisher nur von B. C. Brodie[1] untersucht. Er erkannte, dafs bei

[1] *Jahresber.* 1862, 115.

Zusatz dieses Körpers zu einer Kupferoxydsalzlösung Kupferhyperoxyd entsteht. Im folgenden wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, wobei Natriumsuperoxyd und auch dessen Hydrat $Na_2O_2.8H_2O$ in Anwendung kam. Letzteres wurde in der Weise hergestellt, daſs Natriumsuperoxyd in einer kohlensäurefreien Atmosphäre während einiger Tage über Wasser stehen gelassen wurde. Dabei änderte sich die gelbe Farbe und es entstand das reine weiſse Hydrat.

a) Natriumsuperoxyd.

1. Versuch.

Angewendet: 250 ccm n/2 $CuSO_4$,
5 g $Na_2O_2$.

Das Superoxyd wurde unter Eiskühlung in die bewegte Kupferlösung in kleinen Partien eingetragen, wobei lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit stattfand. Die Temperatur betrug vor dem Versuch $+ 1^0$ und stieg im Verlaufe desselben auf $19^0$. Es resultierte ein blaugrüner Körper, der mit Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat keine $SO_4''$-Reaktion mehr zeigte. Das feuchte Produkt löste sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf, es fand dabei keine Gasentwickelung und keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statt. Ein anderer Teil wurde im feuchten Zustande mit Salzsäure (1 : 1) erwärmt, im Destillate fand keine Jodausscheidung statt. Es entstand somit nur Kupferoxydhydrat.

2. Versuch.

Angewendet: 250 ccm n/2 $CuSO_4$,
10 g $Na_2O_2$.

Bei diesem Versuche wurde nicht gekühlt, es fand lebhafte Sauerstoffentwickelung statt und es bildete sich sofort ein schwarzer Körper. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, das eine recht langwierige Operation ist, konnte kein aktiver Sauerstoff, keine Chlor- und keine Wasserstoffsuperoxydbildung wahrgenommen werden. Infolge der hohen Temperatur findet eine Anhydrisierung des Kupferhydroxyds statt und man erhält sofort das schwarze Oxyd.

b) Natriumsuperoxydhydrat.

1. Versuch.

Angewendet: 100 ccm n/2 $CuSO_4$,
5 g $Na_2O_2.8H_2O$.

Das Natriumsuperoxydhydrat wurde unter Eiskühlung und bei Anwendung eines Rührwerkes eingetragen, wobei mäfsige Sauerstoffentwickelung stattfand und ein dunkelgrüner Körper herausfiel. Eine kleine Menge desselben wurde sofort mit eiskaltem Wasser gewaschen. Beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure fand Sauerstoffentwickelung und Bildung von Hydroperoxyd statt, was demnach auf das primäre Entstehen von Kupfersuperoxyd deutete. Da sich infolge der Gasentwickelung das Produkt in der alkalischen Lösung nur schwierig absetzt, ferner das Auswaschen lange Zeit in Anspruch nimmt (es mufste 18 mal dekantiert werden um das Alkali zu entfernen), so war es unmöglich, auf diese Weise eine gröfsere Menge des unzersetzten Produktes zu erhalten. Das zuerst entstandene Kupfersuperoxyd ging während dieser langwierigen Operation vollständig ins blaue Hydroxyd über, was aus der Tatsache hervorging, dafs die Hauptmenge des gewaschenen Niederschlages nicht mehr die Reaktionen des Superoxyds zeigte.

2. Versuch.

Angewendet: 100 ccm n/2 $CuSO_4$,
10 g $Na_2O_2.8H_2O$.

Hier wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet, die Gasentwickelung war stürmisch und es kam rasch zur Bildung des Kupferhydroxyds.

Das Verhalten des Natriumsuperoxyds zu Kupferlösungen bietet ein treffliches Beispiel für das primäre Entstehen der unbeständigsten Formen. Je nach Wahl der Versuchsbedingungen gelingt es, entweder Kupfersuperoxyd, Hydroxyd oder das Oxyd zu erhalten. Es gehen demnach folgende Reaktionen vor sich:

1. $CuSO_4 + Na_2O_2 = CuO_2 + Na_2SO_4$.
2. $2CuO_2 + 4NaHO + 2H_2O = Cu(OH)_2 + 4NaHO + O_2$.
3. $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$.

In allen Fällen entsteht zuerst das Superoxyd, aber in der alkalischen Lösung zerfällt dieser unbeständige Körper katalytisch unter Entwickelung von Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, so dafs die labilen Zwischenstufen sehr rasch durchlaufen werden und man als Endprodukt des ganzen Vorganges Kupferoxyd erhält.

Dafs das Kupfersuperoxyd in einer alkalischen Lösung aufserordentlich rasch zersetzt wird, kann auch auf die Weise gezeigt

werden, dafs man auf trockenes, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd hergestelltes Kupfersuperoxyd Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läfst. Es findet sofort Sauerstoffentwickelung und Bildung von Kupferhydroxyd statt. Erwärmt man schwach, so erhält man sofort das Oxyd des Kupfers.

### VI. Kaliumpersulfat.

Da die Überschwefelsäure und ihre Salze auf viele Körper eine oxydierende Wirkung ausüben, so wurde ihr Verhalten den Cuprisalzen gegenüber untersucht. Dittrich und Hassel[1] und v. Knorre[2] haben das Persulfat zum Zwecke analytischer Trennungen von verschiedenen Metallen empfohlen; die hierbei verwendeten Lösungen sind entweder neutral oder schwach sauer. In derartigen Lösungen bewirken Persulfate keine Fällung des Kupfers. Die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Cuprisalze in alkalischer Lösung ist meines Wissens noch nicht untersucht worden.

Es wurde in der Kälte eine Cuprisulfatlösung mit Kalilauge versetzt und eine konzentrierte Lösung von Kaliumpersulfat hinzugefügt. Die Temperatur betrug dabei + 14°. Unter Entwickelung von Sauerstoff fiel ein dunkelbraun gefärbter Niederschlag heraus. Dieser wurde mit eiskaltem Wasser durch Dekantation gewaschen, filtriert und so lange gewaschen, bis im Filtrate kein Alkali mehr nachweisbar war.

Auf diese Weise wurde bei 3 Versuchen verfahren, wobei angewendet wurden:

| 1. Versuch: | 2. Versuch: | 3. Versuch: |
|---|---|---|
| 200 ccm n/2 $CuSO_4$ | 200 ccm n/2 $CuSO_4$ | 200 ccm n/2 $CuSO_4$ |
| 50 „ NaHO(D = 1.2) | 50 „ KHO(D = 1.2) | 30 „ NaHO |
| 100 „ $K_2S_2O_8$ | 100 „ $K_2S_2O_8$ | 150 „ $K_2S_2O_8$ |
| Zimmertemperatur | Zimmertemperatur | Eiskühlung. |

Die Ergebnisse waren folgende:

| Nr. | ccm $Na_2S_2O_3$ | entspricht CuO in g | O in g | Atomverhältnis CuO : O | Temperatur |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9.2 | 2.8125 | 0.0073 | 77 : 1 | 14° |
| 2 | 2.75 | 0.9925 | 0.0022 | 88 : 1 | 14° |
| 3 | 4.1 | 1.3866 | 0.0033 | 85 : 1 | 2° |

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1902**, 3266. 4072; **1903**, 284. 1423 ferner K. Hassel, Dissertation, Heidelberg 1903.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 1.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich der Körper nur langsam auf, es findet dabei keine Gasentwickelung und keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statt.

Auf Kupferhydroxyd wirkt Kaliumpersulfat in neutraler Lösung gar nicht ein.

Es entsteht demnach kein höher oxydiertes Produkt, der Sauerstoff des Persulfats entweicht im molekularen Zustande und wirkt auf das Cupriion nicht ein. Möglich ist es, dafs primär ein unbeständiges Peroxyd entsteht, welches sich unter dem Einflusse des überschüssigen Persulfats in der alkalischen Lösung zu Kupferoxyd unter Sauerstoffabgabe umlagert. Für diese Annahmen sprechen die geringen Mengen aktiven Sauerstoffs, welche die J-Ausscheidung bewirken.

Statt der Alkalilauge wurde auch Ammoniak verwendet, doch findet dabei gar keine Fällung statt. In Anwesenheit eines so starken Komplexions, wie es das Kupferammoniakion ist, ist die Konzentration der Cupriionen so gering, dafs trotz der Anwesenheit von Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt des Kupferhydroxyds nicht überschritten wird, daher kein Niederschlag herausfällt. Demnach bewirken Persulfate in alkalischer Lösung keine Oxydation des Cupriions.

### VII. Andere Superoxyde.

Wenn man eine Kupfersulfatlösung mit überschüssigem Mangansuperoxyd in der Kälte unter häufigen Schütteln durch längere Zeit in Berührung läfst, so bildet sich nach W. Schmid[1] Kupfersuperoxyd, das identisch sein soll mit dem durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cuprisalze erhaltenen Körper.

Die Unmöglichkeit der Bildung dieser Verbindung ist von vornherein einzusehen, wenn man bedenkt, dafs dieses Superoxyd echten Charakter aufweist, also durch ein unechtes Peroxyd nicht dargestellt, sondern zerstört werden müfste. Immerhin ist die Möglichkeit der Entstehung einer höher oxydierten Kupferverbindung vorhanden, von einer quantitativen Umsetzung, wie Schmid eine solche nach 3 Wochen wahrgenommen haben will, kann jedoch nicht die Rede sein.

In Anwendung kam hier eine n/10 $CuSO_4$-Lösung, als einwirkende Superoxyde wurden nach den Angaben von Schmid das des Mangans und das des Bleis versucht.

[1] *Journ. prakt. Chem.* 98 (1866), 136.

Die Kupfervitriollösung wurde in einem Schüttelttrichter durch längere Zeit hindurch stehen gelassen, häufig durchgeschüttelt und von Zeit zu Zeit sowohl die Flüssigkeit als der Niederschlag untersucht.

1. Versuch.

Angewendet: 100 ccm n/2 $CuSO_4$,
0.2 g $MnO_2$.

| Nr. | Dauer der Einwirkung | Es enthielt | |
|---|---|---|---|
| | | Die Lösung | Der Niederschlag |
| 1 | 3 Wochen | Spuren von Mn | Cu |
| 2 | 2 Monate | geringe Menge Mn | Spur von Cu |
| 3 | 5 Monate | geringe Menge Mn | geringe Menge Cu |

2. Versuch.

Angewendet: 100 ccm n/2 $CuSO_4$,
1 g $MnO_2.H_2O$ (frisch gefällt).

| Nr. | Dauer der Einwirkung | Es enthielt | |
|---|---|---|---|
| | | Die Lösung | Der Niederschlag |
| 1 | 3 Wochen | geringe Menge Mn | Spuren von Cu |
| 2 | 2 Monate | geringe Menge Mn | geringe Menge Cu |
| 3 | 5 Monate | geringe Menge Mn | geringe Menge Cu |

3. Versuch.

Angewendet: 100 ccm n/10 $CuSO_4$,
2 g $PbO_2$.

| Nr. | Dauer der Einwirkung | Es enthielt | |
|---|---|---|---|
| | | Die Lösung | Der Niederschlag |
| 1 | 3 Wochen | kein Pb | Spuren von Cu |
| 2 | 2 Monate | kein Pb | Spuren von Cu |
| 3 | 5 Monate | kein Pb | geringe Menge von Cu |

Der Rückstand wurde in allen Fällen vorerst mit Wasser gewaschen, um ihn von der anhaftenden Kupfersulfatlösung zu befreien, dann wurde er mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei kein Aufbrausen, wie dies nach Schmid erfolgen soll, und auch keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd wahrgenommen wurde. Dafs bei der langen Einwirkungsdauer etwas Mangan in Lösung geht, ist wohl möglich, da Kupfersulfat in wässeriger Lösung saure Reaktion zeigt. Die geringe Menge Kupfer, welche im Nieder-

schlage nachgewiesen wurde, ist wahrscheinlich als Oxyd vorhanden, sicher nicht als Kupfersuperoxyd.

Es findet durch Einwirkung von Mangan- oder Bleisuperoxyd auf Cuprisalze keine Superoxydbildung statt.

Schliefslich sei noch einer Beobachtung Erwähnung getan, welche ebenfalls von KRÜSS[1] herrührt. Dieser Forscher will ein höheres Oxyd des Kupfers durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd mit überschüssigem Kaliumhydroxyd erhalten haben. Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser von 0° erhielt er einen rötlichen Körper. Das Produkt enthielt kein Kalium und verhielt sich, wie KRÜSS angibt, wie ein höheres Oxyd des Kupfers.

Wie aus den Eigenschaften des Kupfersuperoxyds hervorgeht, ist die Existenz desselben bei einer derartigen Temperatur unmöglich. Der Versuch wurde genau nach den Angaben wiederholt und dabei eine geringe Menge eines rötlichen Körpers erhalten, der aber hauptsächlich aus Kupferoxydul bestand. Das gewöhnliche Kaliumhydroxyd des Handels enthält immer Superoxyd; bei dem Schmelzprozefs wirkt dieses auf das Kupferoxyd ein und es bildet sich unter Sauerstoffentwickelung Kupferoxydul, das identisch sein dürfte mit jenem von KRÜSS erhaltenen roten Produkte.

Ursprünglich bestand die Absicht, auch die anodische Oxydation von Kupfersalzen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, doch wurde dieses Thema inzwischen von E. MÜLLER und F. SPITZER[2] eingehend behandelt. Als Kathode wurde Platin, als Anode Kupfer verwendet, während der Elektrolyt eine n/12-Natronlauge war. Unter entsprechender Kühlung erhielten sie ein äufserst labiles Produkt, dessen Isolierung wegen seiner grofsen Zersetzlichkeit unmöglich war. Sie kommen zu dem Resultate, dafs das Kupfer in dreiwertiger Form bei diesem Vorgang auftritt und dem Körper, im Falle er ein Oxyd ist, die Formel $Cu_2O_3$ zukommen würde. Jedenfalls ist dieses Oxyd nicht identisch mit dem eigentlichen Kupfersuperoxyd.

Von Interesse dürften noch die thermochemischen Daten über das Kupfersuperoxyd sein, diese sollen demnächst Gegenstand einer eingehenden Untersuchung werden.

## Zusammenfassung.

Die einzige Methode, um Kupfersuperoxyd $CuO_2.H_2O$ zu erhalten, besteht in der Oxydation von fein verteiltem Kupferoxyd-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 2596.

[2] *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 25.

hydrat durch Wasserstoffsuperoxyd (15—30 %) in neutraler Lösung, wobei die Temperatur nahe dem 0-Punkte sein soll. Im feuchten Zustande zerfällt das Kupfersuperoxyd rasch unter Abgabe von Sauerstoff und Wasser, trocken geht dieser Zerfall nur langsam vor sich. Durch die Einwirkung von Chlor und Brom in alkalischer Lösung wird nur Kupferoxyd erhalten und sind die gegenteiligen Angaben von Krüger und Vitali unrichtig. Auch Persulfate bewirken in alkalischer Lösung keine Oxydation in Cuprisalzen. Durch Natriumsuperoxyd entsteht zwar Kupfersuperoxyd, doch tritt infolge der alkalischen Flüssigkeit ein aufserordentlich rascher Zerfall desselben ein. Schliefslich ist die Beobachtung von W. Schmid unrichtig, der durch Behandlung von Cuprisulfat mit Mangansuperoxyd Kupfersuperoxyd erhalten haben will.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien im Sommersemester 1906 begonnen und zu Ostern 1907 abgeschlossen. Dem Leiter dieses Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Vortmann, sage ich für sein stetes Entgegenkommen und das der Arbeit zugewandte Interesse meinen innigsten Dank. Ebenso fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. A. Skrabal für mannigfache Ratschläge bestens zu danken.

*Wien, Laboratorium für analyt. Chemie der techn. Hochschule, Ostern 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1907.

# Über das Arsenatverfahren zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien.

Von

PHILIP E. BROWNING und W. A. DRUSHEL.[1]

Von den Methoden, die für die Trennung des Magnesiums von den Alkalien in Vorschlag gebracht wurden, sind die folgenden ganz allgemein im Gebrauch:

1. Die Bariumhydroxydmethode, bei der das Magnesium durch Bariumhydroxyd in Form des Hydroxyds gefällt wird;

2. die Quecksilberoxydmethode, bei welcher das Magnesiumoxyd durch Einwirkung von frisch gefälltem Merkurioxyd auf die Chloride gefällt wird;

3. die Ammoniumcarbonatmethode,[2] wonach das Magnesium durch sehr viel überschüssiges Ammoniumcarbonat als Ammonium-Magnesiumcarbonat niedergeschlagen wird;

4. die Amylalkoholmethode,[3] wobei das Magnesiumchlorid in siedendem Amylalkohol gelöst wird, während die Chloride von Natrium und Kalium — nicht jedoch Lithiumchlorid — ungelöst bleiben.

Keine dieser Methoden ist für den Fall, daſs auch die Alkalien nach dem Magnesium bestimmt werden sollen, frei von Miſsständen, wie z. B. Schwierigkeiten bei der Filtration, oftmaliges Umgieſsen der Filtrate, Einführung groſser Mengen schwierig entfernbarer Reagenzien und unvollständige Trennung der ganzen Alkaligruppe.

Durch die zu beschreibende Untersuchung sollen einige der erwähnten Übelstände beseitigt werden, indem das Magnesium als

---

[1] Aus Amer. Journ. of Science (SILL) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] WÜLFING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2214.

[3] RIGGS, *Am. Journ. Sc.* [3] **44**, 103.

Magnesium-Ammoniumarsenat gefällt und aus dem Filtrat das Arsenat nach Reduktion durch Verflüchtigung als Arsensalz entfernt wird. C. von Hauer[1] hat dies allgemeine Verfahren vergeschlagen und es findet auch sonst in der Literatur Erwähnung.[2] Die Entfernung des überschüssigen Arsens wurde bewirkt durch Erhitzen des beim Verdampfen des Filtrates vom Ammonium-Magnesiumarsenat verbleibenden Rückstandes mit Ammoniumchlorid. Dies Verfahren hielt man jedoch in bezug auf die Magnesiumbestimmung für ungenau und aufserdem für zeitraubend.

Neuere Untersuchungen über die Fällung von Ammonium-Magnesiumarsenat und über die Verflüchtigung von Arsenverbindungen liefsen es jedoch möglich erscheinen, die Schwierigkeiten zu überwinden, die der allgemeinen Einführung der Methode entgegenstanden.

Bei sorgfältigem Arbeiten ist es möglich, das Arsen durch Schwefelwasserstoff vollständig zu entfernen; hierdurch wird jedoch eine weitere Filtration bedingt sowie mehrfaches Umgiefsen von Flüssigkeiten; aus diesem Grunde wurde dies Verfahren zugunsten der Abscheidung des Arsens durch Verflüchtigung aufgegeben.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Reagenzien waren in der folgenden Weise hergestellt worden: Kaliumchlorid durch Erhitzen von reinem Kaliumchlorat und Krystallisation; Natriumchlorid durch Umkrystallisieren des sogenannten reinen Natriumchlorids. Von diesen Salzen wurden ca. $^1/_{10}$-n. Lösungen hergestellt, deren Gehalt durch Eindampfen gemessener Mengen mit Schwefelsäure in einem gewogenen Platintiegel, und Wägung des Rückstandes von normalen Sulfaten nach starkem Glühen auf dem Bunsenbrenner bestimmt wurde.

Eine Lösung von Magnesiumchlorid erhielten wir durch Auflösen einer gewogenen Menge von reinem Magnesium in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen, bis die Lösung annähernd $^1/_{10}$-n. war. Den Gehalt dieser Flüssigkeit bestimmten wir durch Wägen des Magnesiums in Form von Magnesiumpyroarsenat.

Zur Herstellung von Ammoniumarsenat wurde Arsentrioxyd sublimiert und durch überschüssige Salpetersäure oxydiert; nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure wurde der Rückstand mit einem geringen Überschufs von Ammoniumhydroxyd be-

---

[1] Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 4, 863.

[2] Fresenius-Cohn, Quant. Anal., 6. Aufl., 1, 613.

handelt und die erhaltene Lösung ungefähr auf $^1/_5$-Normalität verdünnt.

Aus einem Gemisch bekannter Mengen dieser Lösungen der Chloride von Magnesium, Kalium und Natrium wurde das Magnesium aus deutlich aber nicht stark ammoniakalischer Lösung mit 40—80 $^0/_0$ überschüssigem Ammoniumarsenat unter heftigem Rühren ausgefällt. Wenn nur geringe Magnesiummengen in relativ grofsen Flüssigkeitsmengen vorhanden sind, bildet sich der Niederschlag nur langsam und wird erst nach längerem Stehen quantitativ abgeschieden. In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[1] ist gezeigt worden, dafs die Fällung von Arsenmengen, die so gering sind, dafs nicht sogleich durch Magnesiamischung ein Niederschlag erscheint, bewirkt werden kann durch Gefrieren der Lösung nach Zusatz der Reagenzien, worauf nach dem Schmelzen des Eises das Arsen quantitativ im Niederschlag bleibt. Dies Verfahren erwies sich auch anwendbar auf die Fällung des Magnesiums. Ein gleiches Ergebnis wurde erzielt durch Zusatz von Alkohol (15—20 $^0/_0$ des Gesamtvolumens) und Filtration sofort nach Absetzen des Niederschlages. Dieser wurde unter mäfsigem Saugen auf einer dichten Asbestschicht im geglühten und gewogenen Filtertiegel gesammelt, sodann mit 40—50 ccm Ammoniakwasser ausgewaschen, bei 125 bis 140° getrocknet, sorgfältig geglüht und als Magnesiumpyroarsenat gewogen.

In einer früheren Mitteilung aus diesem Laboratorium[2] ist gezeigt worden, dafs Arsen durch Destillation mit Kaliumbromid und Chlorwasserstoff verflüssigt werden kann. Dies legte ein Verfahren zur Entfernung des Arsens aus dem Filtrat vom Ammonium-Magnesiumarsenat nahe. Bei einigen vorläufigen qualitativen Versuchen wurden Lösungen mit 0.1—2 g Ammoniumarsenat mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.20) und 10 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.36) oder 1—3 g Ammoniumbromid in einer offenen Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand erhitzt, bis keine Dämpfe mehr kamen. Eine einmalige Behandlung in dieser Weise erwies sich gewöhnlich als hinreichend; in der Tat genügte es auch zur Entfernung des Arsens, das Ammoniumarsenat mit dem Säuregemisch oder mit Bromwasserstoffsäure (nicht mit Chlorwasserstoffsäure allein!) auf dem Wasserbad einzudampfen. Die

[1] GOOCH und M. A. PHELPS, *Am. Journ. Sc.* **22** (1906), 488.
[2] GOOCH und J. K. PHELPS, *Am. Journ. Sc.* **48** (1894), 216.

gleiche Arbeitsweise bei Anwesenheit bestimmter Mengen von Natrium- oder Kaliumchlorid ergab die in Tabelle 1 verzeichneten Resultate.

Tabelle 1.

| Nr. | Ammoniumarsenat, berechnet als $As_2O_3$ in g | NaCl od. KCl, in $Na_2SO_4$ od. $K_2SO_4$ übergeführt, und als $Na_2O$ oder $K_2O$ berechnet | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Angew. in g | Gef. in g | Fehler in g |
| 1 | 0.2 | 0.1171 | 0.1172 | +0.0001 |
| 2 | 0.2 | 0.1171 | 0.1170 | −0.0001 |
| 3 | 0.4 | 0.1873 | 0.1870 | −0.0003 |
| 4 | 0.2 | 0.0468 | 0.0473 | +0.0005 |

Bei einigen Eindampfversuchen mit Chlorwasserstoffsäure und schwefeliger Säure konnte zwar das Arsen vollständig entfernt werden; es war hierzu aber erforderlich, das Eindampfen 3—5 mla zu wiederholen.

Das vollständige Verfahren, wie es sich für die Bestimmung des Magnesiums, seine Trennung von den Alkalien und die darauf folgende Bestimmung der letzteren empfiehlt, ist nach diesen Versuchen folgendermafsen auszuführen.

Das Magnesium wird in einer deutlich, aber nicht stark ammoniakalischen Lösung mit 40—80 % Überschufs an Ammoniumarsenat gefällt. Die Vollständigkeit der Abscheidung kann dadurch beschleunigt werden, dafs man die Lösung in einem Eis-Salzgemisch zum Gefrieren bringt, oder 15—20 % vom Gesamtvolumen an Alkohol hinzufügt, wobei — je nach der vorhandenen Salzmenge — 100—250 ccm Flüssigkeit zugegen sein dürfen. Das ausgefällte Magnesiumarsenat wird über Asbest in einem gewogenen Filtertiegel von Platin abgesaugt, getrocknet, geglüht und als Pyroarsenat gewogen.

Das Filtrat bringt man aus dem Filterkolben in eine Platinschale, versetzt die Lösung mit 10 ccm Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.20) und ebensoviel Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.3) oder mit 1—3 g Ammoniumbromid und verdampft sie unter einem Abzug zur Trockne, worauf der Rückstand zur Vertreibung der Ammonsalze schwach geglüht wird. Den Rückstand bringt man sodann mit wenig Wasser und etwas Schwefelsäure (1 : 1) in einen gewogenen Platintiegel und verdampft das Wasser und die überschüssige Schwefelsäure, indem man den Platintiegel mit Hilfe eines Dreiecks in einen als Radiator benutzten Porzellantiegel setzt.

Nach dem Verdampfen der Schwefelsäure wird der Tiegel aus dem Radiator herausgenommen, auf dem Bunsenbrenner stark geglüht und hierauf das normale Sulfat zur Wägung gebracht.

Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

| Nr. | Angew. $(NH_4)_3AsO_4$ ber. als $As_2O_3$ in g | Verdünnung in ccm | NaCl od. KCl, nach Überführung in $Na_2SO_4$ oder $K_2SO_4$ berechnet als $Na_2O$ oder $K_2O$ | | | $MgCl_2$, nach Überführung in $Mg_2As_2O_7$ berechnet als MgO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Angew. in g | Gef. in g | Fehler in g | Angew. in g | Gef. in g | Fehler in g |
| 1 | 0.1 | 100 | 0.1194 | 0.1191 | −0.0003 | 0.0199 | 0.0197 | −0.0002 |
| 2 | 0.2 | 150 | 0.1194 | 0.1196 | +0.0002 | 0.0399 | 0.0397 | −0.0002 |
| 3 | 0.45 | 250 | 0.1194 | 0.1195 | +0.0001 | 0.0998 | 0.0998 | 0.0000 |
| 4 | 0.45 | 250 | 0.1194 | 0.1194 | 0.0000 | 0.0998 | 0.0997 | −0.0001 |
| 5 | 0.45 | 250 | 0.2389 | 0.2385 | −0.0004 | 0.0998 | 0.0999 | +0.0001 |
| 6 | 0.4 | 250 | 0.0478 | 0.0481 | +0.0003 | 0.1198 | 0.1193 | −0.0005 |
| 7 | 0.35 | 250 | 0.0956 | 0.0957 | +0.0001 | 0.0998 | 0.0996 | −0.0002 |
| 8 | 0.35 | 250 | 0.0956 | 0.0957 | +0.0001 | 0.0998 | 0.0994 | −0.0004 |
| 9 | 0.45 | 250 | 0.0909 | 0.0915 | +0.0006 | 0.0998 | 0.0993 | −0.0005 |
| 10 | 0.1 | 100 | 0.0545 | 0.0549 | +0.0004 | 0.0006 | 0.0004 | −0.0002 |
| 11 | 0.1 | 100 | 0.1181 | 0.1184 | +0.0003 | 0.0040 | 0.0038 | −0.0002 |
| 12 | 0.1 | 100 | 0.1181 | 0.1184 | +0.0003 | 0.0040 | 0.0038 | −0.0002 |
| 13 | 0.1 | 100 | — | — | — | 0.0040 | 0.0038 | −0.0002 |
| 14 | 0.1 | 100 | 0.1181 | 0.1184 | +0.0003 | 0.0040 | 0.0040 | 0.0000 |
| 15 | 0.2 | 100 | 0.1181 | 0.1183 | +0.0002 | 0.0040 | 0.0039 | −0.0001 |
| 16 | 0.45 | 250 | 0.1181 | 0.1179 | −0.0002 | 0.1002 | 0.1004 | +0.0002 |

Bei den Versuchen 1—10 blieb der Magnesiumniederschlag 12—24 Stunden zum Absitzen stehen. Bei Versuch 11, 12 und 13 wurden 15 % Alkohol zur Beschleunigung der Ausfällung zugesetzt und bei Versuch 14, 15 und 16 liefsen wir die Lösung zu demselben Zwecke in einem Eis-Salzgemisch gefrieren.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale Univ., New Haven, Conn., U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1907.

# Versuche über das Verhalten des Schwerspats bei höheren Temperaturen.

Von

F. O. Doeltz und Wl. Mostowitsch.

Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schwerspats als Beimengung der Erze hat eine hüttenmännische Bedeutung. Zweck der nachstehend wiedergegebenen Versuche war es in erster Linie, festzustellen, wann Schwerspat schmilzt.

Zur Heizung dienten Platinwiderstandsöfen von Heraeus, zur Temperaturmessung Platin-Platinrhodiumelemente, zu deren Prüfung einmal der Schmelzpunkt reinen Goldes, sodann ein Kontrollthermoelement. Das Millivoltmeter von Siemens & Halske wurde durch ein Weston-Normalelement in Verbindung mit Normalwiderständen geprüft. Die Bungesche Wage gab für 0.1 mg einen Grad Ausschlag.

### Vorversuche mit Kahlbaumschem Bariumsulfat.

1. 0.5 g Bariumsulfat wurden im unglasierten Marquart-Schiffchen bei 1000° zum beständigen Gewicht gebracht und nacheinander 40 und 35 Minuten bei 1200° geglüht. Eine Gewichtsabnahme war nicht nachweisbar. Das Material hatte einen Stich ins Gelbe bekommen, ein Zeichen einer geringen Unreinheit.

2. Bariumsulfat wurde im Marquart-Schiffchen auf 1404° erhitzt. Es war nicht geschmolzen, hatte aber da, wo es auflag, mit der Schiffchenmasse eine grünlichblaue Glasur gebildet.

3. Körnchen von Bariumsulfat wurden auf Platinblech auf 1453° erhitzt. Sie waren zu weifsem Email geschmolzen. Einzelne Emailstückchen waren schwach rötlich gefärbt. Eisen wurde qualitativ nachgewiesen.

**Vorversuche mit Bariumsulfat aus Bariumchlorid und Schwefelsäure.**

1. 0.4 g wurden im stark ausgeglühten MARQUART-Schiffchen bei 1000° zum beständigen Gewicht gebracht und auf 1200 und 1300° erhitzt. Beim zweiten Glühen bei 1200°, je 20 Minuten, war eine Gewichtsabnahme nicht mehr nachweisbar. Bei 1300° nahm das Gewicht innerhalb 15—16 Minuten, fünfmal wiederholt, ständig um 0.5—0.4 mg ab = 0.12 % der bei 1200° konstant gebliebenen Einwage.

Beim letzten Glühen bei 1000° erschien auf der Mitte der weifsen Oberfläche ein dunkler, rötlicher Fleck, bei 1200° verschwand er wieder. HERZFELD und STIEPEL[1] haben beim Bariumcarbonat, und O. BRILL[2] beim Strontiumcarbonat ähnliche Erscheinungen beobachtet.

2. Bariumsulfat wurde auf Platinunterlage bei langsamem Heizen des Ofens von 1400 auf 1450° eingeschmolzen. Die Beobachtung geschah durch das Fernrohr und gelang vorzüglich: Die Konturen des Berges wurden weicher, die Gipfel wurden kleiner, Nebel wogte auf dem Berge, die Gipfel ebneten sich ein, der Berg ebnete sich ein. — Das Bariumsulfat war zu einem weifsen, glasartigen Email geschmolzen. Darin zerstreut lagen schwarze Flocken (Platin?). Das Platin war angegriffen.

**Versuche mit Bariumsulfat aus Bariumhydroxyd und Ammoniumsulfat.**

Um den Eisengehalt der Schwefelsäure zu vermeiden, wurde auf diesem Wege reinstes Bariumsulfat hergestellt. Dieses wurde bei 1000° zum beständigen Gewicht gebracht. Die Einwage war je 0.1 g. Das Platinschiffchen stand im unglasierten MARQUART-Schiffchen.

1. Einwage. 8 Minuten bei 1450°, Abnahme = 0.5 mg; darauf 6 Minuten bei 1500°, Abnahme = 0.5 mg, an den Rändern des Platinschiffchens safs ein weifser Beschlag; darauf 6 Minuten bei 1550°, Abnahme = 1.0 mg, der weifse Beschlag war gröfser geworden, ein schwaches Zusammenbacken der Substanz war bemerkbar; darauf 30 Minuten zwischen 1550 und 1582°, das Platinschiffchen war an das MARQUART-Schiffchen angebackt, die Substanz zum gröfsten Teile verflüchtigt. An den Aufsenseiten des Platinschiff-

[1] *Zeitschr. d. Vereins für die Zuckerrübenindustrie* 1898.
[2] *Z. anorg. Chem.* 45.

schiffchens saſsen teilweiſse grüne Tropfen. (Vergl. den Vorversuch Nr. 2 mit KAHLBAUMschem Bariumsulfat.)

2. Einwage. 5 Minuten bei 1567°, das Bariumsulfat hatte sich dunkel gefärbt und war schwach zusammengebackt, Gewichtsverlust = 1.5 mg.

3. Einwage. 1 Minute bei 1575°, das Bariumsulfat war dunkel geworden, zusammengebackt, nicht geschmolzen, Gewichtsverlust = 1.8 mg.

4. Einwage. 15—20 Minuten bei 1576°, die Substanz war geschmolzen und bildete eine braune Masse, Gewichtsabnahme = 8.7 mg.

5. Einwage. 1 Minute bei 1578°, die Substanz war dunkel geworden und zusammengebackt, Gewichtsabnahme = 1.3 mg.

6. Einwage. 10 Minuten bei gegen 1580°. (Eine Störung im Gange des Voltmeters lieſs die obere Grenze der Temperatur nicht scharf erkennen.) Die Substanz war geschmolzen, Gewichtsabnahme = 9.2 mg.

Versuche im Mikroofen[1] bestätigten die Beobachtungen.

Hinsichtlich der Gewichtsabnahmen bei den Versuchen ist zu bemerken, daſs die benutzten Platinschiffchen im Gewichte von 1.3 und 1.4 g beim 10 Minuten langen Erhitzen auf 1450° (ohne Substanz) durchschnittlich je 0.05—0.1 mg an Gewicht abnahmen.

Ergebnis: Das reinste, von dem Einen von uns (MOSTOWITSCH) hergestellte Bariumsulfat, war nach 10—20 Minuten langem Erhitzen, auf Platinunterlage, auf gegen 1580° C an der Luft, unter Atmosphärendruck, geschmolzen und hatte 9 % seines Gewichtes bei dem Versuche verloren.

Die Arbeit wurde aus Mitteln der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

[1] Metallurgie 1906, S. 237.

*Berlin, Techn. Hochschule. Metallhüttenmännisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1907.

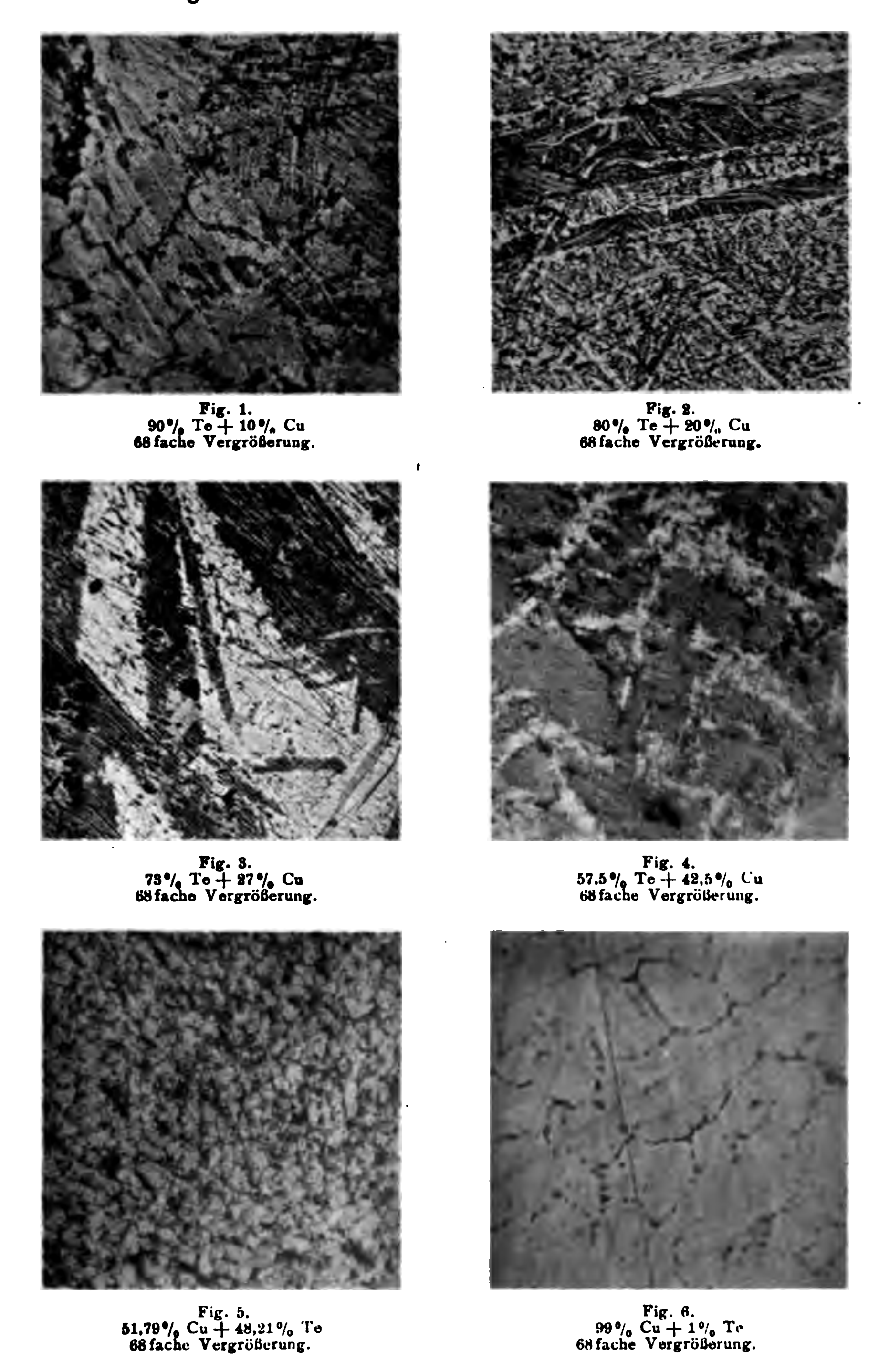


Fig. 1.
90 % Te + 10 % Cu
68fache Vergrößerung.

Fig. 2.
80 % Te + 20 % Cu
68fache Vergrößerung.

Fig. 3.
73 % Te + 27 % Cu
68fache Vergrößerung.

Fig. 4.
57,5 % Te + 42,5 % Cu
68fache Vergrößerung.

Fig. 5.
51,79 % Cu + 48,21 % Te
68fache Vergrößerung.

Fig. 6.
99 % Cu + 1 % Te
68fache Vergrößerung.

Chikashige.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



# Über die Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Metalllösungen.

Von

N. S. KURNAKOW und S. F. ŻEMCŻUŻNY.[1] [2]

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Fähigkeit chemischer Elemente, feste Lösungen bedeutender Konzentrationen zu bilden, macht sich besonders bemerkbar bei Metallen, die einander nahe liegende Atomgewichte haben und nebeneinander in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems sich befinden.

Besonders zeichnen sich in dieser Hinsicht die Schwermetalle der 11. Horizontalreihe — Au, Hg, Tl, Pb, Bi — aus, sowie die Elemente der Eisengruppe — Mn, Fe, Co, Ni, Cu, die sich in der 4. und 5. Reihe befinden.

Die Bildung fester Lösungen oder isomorpher Gemische von Gold mit Quecksilber wird durch die Existenz verschiedenartiger Goldamalgame bewiesen, die im regulären System krystallisieren. Für andere binäre Systeme, gebildet aus den benachbarten Elementen der 11. Reihe, wie z. B. — Hg-Tl, Tl-Pb, Pb-Bi —, ist die Ausscheidung fester Lösungen durch eine ganze Reihe früherer Untersuchungen festgestellt worden.[3] Für die Eisengruppe ist die Fähigkeit, isomorphe Gemische in allen Verhältnissen zu bilden, für folgende benachbarte Metallpaare bestimmt worden: Mn-Fe,[4] Fe-Co,[5] Co-Ni.[6]

---

[1] Mitgeteilt der Abteilung für Chemie der Russ. phys.-chem. Gesellsch. in den Sitzungen vom 11. Mai und 7. September 1906.

[2] Ins Deutsche übertragen von J. PINSKER-Berlin.

[3] N. KURNAKOW und N. PUSCHIN, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32** (1900), ъ30; **37** (1905), 578; **38** (1906), 1146; *Z. anorg. Chem.* **30**, 86.

[4] LEVIN und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47**, 136.

[5] GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **45**, 205.

[6] GUERTLER und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **42**, 353.

Nach Analogie könnte man dieselben Verhältnisse auch bei dem binären System Kupfer-Nickel erwarten. Diese Vermutung wird durch die Resultate der vorliegenden Arbeit bestätigt. Die Kupfernickellegierungen sind wiederholten Untersuchungen unterzogen worden, doch blieb ihre chemische Natur bis jetzt unaufgeklärt.

Heycock und Neville zeigten, dafs ein Zusatz bis zu 4 Atomen Nickel zu 100 Atomen Kupfer die Schmelztemperatur des letzteren enhöht.[1]

Nach den Beobachtungen von Gautier[2] besteht das Schmelzdiagramm des Systems Cu-Ni aus zwei Zweigen, die sich im Umwandlungspunkte schneiden, der einer Temperatur von 1340° und einem Gehalt von ca. 50 % Cu entspricht. Hieraus kann man auf die Existenz einer bestimmten chemischen Verbindung oder zweier Arten fester Lösungen schliefsen. Aber dieser Schlufsfolgerung widersprechen die Angaben von Guillet[3] über die Mikrostruktur, die auf die Bildung einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen hinweisen.

In seiner Abhandlung über das mikroskopische Gefüge der Metalle führt Behrens[4] an, dafs bei Anätzung mit Ammoniak in den Schliffen der genannten Legierungen Krystallkörner mit reichlicherem Nickelgehalt zu unterscheiden sind als die Zwischensubstanz.

Das Studium der Abkühlungskurven mittels eines Registrierpyrometers ergibt mit Bestimmtheit, dafs Kupfer und Nickel eine ununterbrochene Reihe isomorpher Gemische bilden. Der dabei hervortretende Zusammenhang zwischen den Änderungen der Zusammensetzung der festen Lösungen und ihrer elektrischen Leitfähigkeit veranlafste uns auch die Legierungen des Kupfers mit Gold, Kobalt, Mangan und anderen Metallen in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Die vorliegende Arbeit zerfällt in zwei Teile:

I. Kupfernickellegierungen. Schmelzdiagramm. Mikrostruktur. Die Eigenschaften der festen Metallösungen.

II. Elektrische Leitfähigkeit der festen Metallösungen. Kupfergoldlegierungen.

---

[1] Heycock und Neville, *Phil. Trans.* A 189 (1897), 69.

[2] Contributions à l'étude des Alliages, p. 109; Material zum Studium d. Metallographie, Lief. I, S. 86.

[3] Guillet, Etude industrielle des alliages métalliques, p. 1097.

[4] Behrens, Das mikroskopische Gefüge der Metalle u. Legierungen, S. 126.

# I. Kupfernickellegierungen.

## 1. Schmelzdiagramm.

Die Darstellung der Legierungen erfolgte in sogenannten Morganit- und Graphittiegeln von Morgan. Dieselben wurden vor dem Schmelzprozefs andauernd geglüht, um die Entfernung des Graphits von der Oberfläche der Tiegelmasse zu bewirken. Die abgewogene Metallmasse wurde in einem der obigen Tiegel untergebracht und samt diesem in einen zweiten gröfseren Graphittiegel gestellt, der durch einen Strom von 20—30 Amp. im Kryptolofen erwärmt wurde. Der Schmelzprozefs dauerte 25—45 Minuten. Die Metalle wurden zur Verhütung von Oxydation mit Kohlenpulver überschüttet. Bei einem Nickelgehalt von 20 % und darüber erfolgte die Überschichtung mit Kohlenpulver nicht in dem Tiegel, sondern an der Oberfläche der Krystallmasse in dem Ofen und das Schmelzen geschah nicht in Graphit- sondern in Morganittiegeln.

Bei Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel lassen sich an den Abkühlungskurven der nickelreichen Legierungen mehr oder minder deutliche Haltepunkte wahrnehmen, die einer Auskrystallisierung des absorbierten Kohlenstoffs in Form von Graphit entsprechen. Die Ausscheidung dünner, dunkler Blättchen des letzteren tritt sehr deutlich an den Schliffen solcher Legierungen hervor.

Als Ausgangsmaterial dienten elektrolytisches Kupfer und Nickel. Die Wägung der Reguli nach der Schmelzung zeigte, dafs der Gewichtsverlust der Metalle nicht über 0.2 g pro 100 g des Gesamtgewichts beträgt. Zur Temperaturmessung bedienten wir uns eines Registrierpyrometers,[1] vermittels dessen die Abkühlungskurven der untersuchten Legierungen aufgezeichnet wurden. Nach Einschaltung eines Ergänzungswiderstandes entsprach 1 mm der Skala 4.1° (für das Intervall 1000—1500°). Die Schmelztemperatur des Nickels wurde nach den Beobachtungen von Holborn und Wien[2] gleich 1484° angenommen.

Sämtliche untersuchte Abkühlungskurven haben dasselbe Aussehen, das der Erstarrung fester Lösungen eigen ist: sie weisen nur ein Erstarrungsintervall, das den Temperaturen des Beginns und der Beendigung der Krystallausscheidung entspricht, auf.

---

[1] N. Kurnakow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

[2] *Wied. Ann.* **56** (1895), 360.

Tabelle 1.

Kupfernickellegierungen.

| Gewichtsprozente | | Atomprozente | | Erstarrungstemperatur in ° | |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu | Ni | Cu | Ni | Beginn | Ende |
| 100.0 | 0.00 | 100.0 | 0.00 | 1084 | — |
| 97.55 | 2.45 | 97.35 | 2.65 | 1100 | 1083.6 |
| 94.97 | 5.03 | 91.60 | 5.40 | 1115 | 1098 |
| 90.00 | 10.00 | 89.33 | 10.67 | 1141 | 1121 |
| 80.06 | 19.94 | 78.74 | 21.26 | 1193 | 1150 |
| 70.0 | 30.0 | 68.30 | 31.70 | 1237 | 1171 |
| 61.26 | 38.74 | 59.34 | 40.66 | 1269 | 1203 |
| 50.75 | 49.25 | 48.80 | 51.20 | 1312 | 1238 |
| 45.10 | 54.89 | 43.10 | 56.90 | 1330 | 1270 |
| 40.20 | 58.60 | 39.90 | 60.10 | 1342 | 1299 |
| 32.37 | 67.63 | 30.50 | 69.50 | 1377 | 1348 |
| 22.40 | 77.60 | 21.02 | 78.98 | 1408 | 1388 |
| 10.93 | 89.07 | 9.05 | 90.35 | 1443 | 1437 |
| 5.21 | 94.79 | 4.87 | 95.13 | 1463 | 1463 |
| 0.00 | 100.0 | — | 100.0 | 1484 | — |

Die Daten der Tabelle 1 sind in Fig. 1 graphisch dargestellt; auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen der Legierungen in Atomprozenten aufgetragen, auf die Ordinatenachse die entsprechenden Temperaturen bei Beginn und Ende der Erstarrung.

(S. Fig. 1, S. 153.)

Fig. 1 zeigt, dafs das Schmelzdiagramm des Systems Kupfer-Nickel die für die ununterbrochenen Reihen isomorphen Gemischen charakteristische Form besitzt. Die Temperaturänderungen des Krystallisationsbeginns werden als eine stetige Kurve *ALB* dargestellt, die zur Konzentrationsachse konkav gekrümmt ist und zwischen den Schmelzpunkten der Komponenten verläuft. Die punktierte Linie *ASB* entspricht den Endtemperaturen der Erstarrung. Ihre Konstruktion erfolgte unter Berücksichtigung der Lage der Wendepunkte auf den Abkühlungskurven. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wächst das Erstarrungsintervall oder die Differenz zwischen den Temperaturen des Beginnes und des Endes der Krystallisation allmählich zugleich mit der Annäherung an die Legierungen mit einem Nickelgehalt von 40—50 Atomprozenten. Möglicherweise fallen die beobachteten Endtemperaturen etwas niedriger als die wirklichen aus, infolge der Überkühlungserscheinungen und unzureichender

Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und festem Körper. Bei vollständig eingestelltem Gleichgewicht würde sich die *ASB*-Kurve der Linie *ALB* nähern.

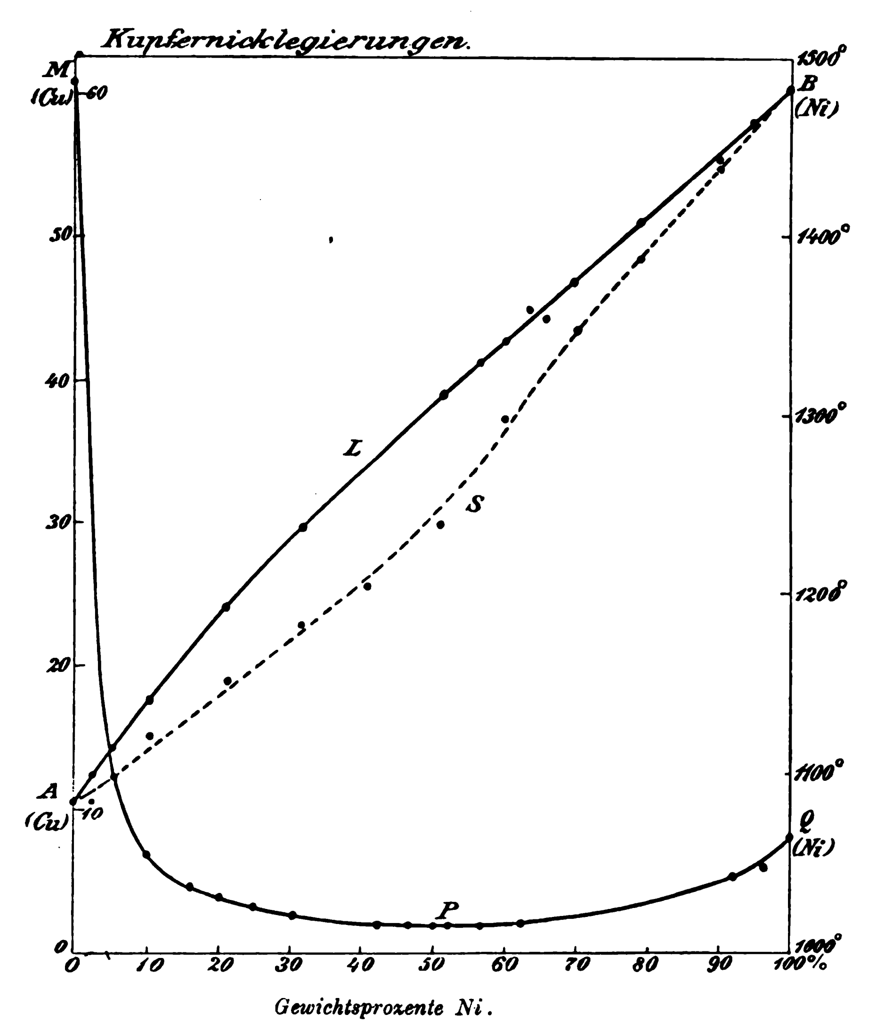



Fig. 1.

## 2. Mikrostruktur.

Das Studium der mikroskopischen Struktur stimmt vollkommen mit den Daten der thermischen Methode überein. In den Schliffen der Kupfernickellegierungen lassen sich rechtwinkelige Dendriten der Kupferform beobachten ohne jegliche Zwischensubstanz. Zugleich

mit der Zunahme des Nickelgehaltes wird die Rotfärbung der Krystalliten blasser und bei 20—25 % Nickel erscheinen sie weifs.

Zwecks Ermittelung der Struktur kann man sich verschiedener Substanzen zum Anätzen bedienen. BEHRENS wandte Ammoniak an, GUILLET eine wässerige Lösung von Eisenchlorid. Das letztere Reagens wirkt sehr schnell auf die kupferreicheren Teile des Schliffes, indem er dieselben mit einem dunkeln Anflug bedeckt. Unter der Einwirkung des Eisenchlorids auf die Schliffe des gegossenen Metalls werden die Randschichten zuerst dunkel, während die inneren Teile unangegriffen und hell bleiben. Bei einem bestimmten Stadium der Anätzung sind zwei Strukturelemente sichtbar, die voneinander sehr scharf abgegrenzt sind. Solche Struktur gab GUILLET die Veranlassung, den Schlufs zu ziehen, dafs in den Legierungen mit einem Nickelgehalt von weniger als 50 % zwei feste Lösungen vorhanden seien; später aber fand derselbe Autor, dafs ein andauerndes Glühen eine Mischung bewirkt und einheitliche Körner liefert, wie es auch bei Hülsenmessing zu beobachten ist. In der Tat findet sich auch in den Präparaten des nicht geglühten Metalls eine Substanz mit einem sukzessiven Übergang in den Konzentrationen der isomorphen Mischung, wovon man sich überzeugen kann, wenn man zur Ätzung ein Reagens nimmt, das nicht so stark kontrastiert wie Eisenchlorid. Wir wandten zu diesem Zwecke verdünnte Salpetersäure an, die ein viel milderes Bild gibt. Auf Tafel II (Fig. 1—4) ist die Struktur der auf solchem Wege zubereiteten Schliffe dargestellt. Die rechtwinkeligen Dendriten in den Legierungen mit 5.4 % und 66.6 % Ni zeigen eine für isomorphe Gemische charakteristische allmähliche Konzentrationsänderung.

Die Abschwächung der Intensität der Färbung vollzieht sich allmählich von der Peripherie bis zum Zentrum und an den Berührungsgrenzen der Krystalle ist keine andere eingeschlossene Substanz zu bemerken. Mit besonderer Deutlichkeit ist es in Figur 2 ersichtlich, wo die Grenzen der einzelnen Schichten in den Dendriten als verwaschen erscheinen. Die kleinen schwarzen Äderchen in diesem Präparat stellen an sich Graphitausscheidungen dar, die ihre Entstehung dem Kohlenstoff des Graphittiegels verdanken, der zur Darstellung der Legierung diente.

Mischungen mit einem grofsen Nickelgehalt erstarren zu einer vollkommen einheitlichen Masse, die aus polygonalen Körpern besteht, wie dies auf Fig. 3, Tafel II, ersichtlich ist. Oben wurde gezeigt, dafs der gröfste Wert des Temperaturintervalls der Erstarrung

Legierungen mit 40—50 Atomprozent Ni entspricht. Je gröfser dieses Intervall ist, desto beträchtlicher mufs die Differenz in den Konzentrationen der zentralen und peripherischen Teile sein. Die letzteren, später erstarrend, bestehen aus einer kupferreicheren Lösung. Als Musterbeispiel kann Fig. 4, Tafel II, dienen, die einem Nickelgehalt von 50 15 Atomprozent entspricht; der Unterschied in der Einwirkung der Salpetersäure auf die inneren und die Randschichten der Dendriten tritt hier deutlicher hervor, als in den Präparaten mit einem kleineren Nickelgehalt. Nichtsdestoweniger stellen die dunkeln peripherischen Teile kein selbständiges Strukturelement dar; darauf weisen die deutlichen Linien der Konturen hin, welche die einzelnen Krystallkörner im Schliffe abgrenzen.

Noch schärfer tritt der genannte Unterschied in der Konzentration bei grofsen Abkühlungsgeschwindigkeiten, z. B. beim Abschrecken in Wasser, hervor. Umgekehrt ist beim langsamen Abkühlen der Unterschied in der Zusammensetzung der zentralen und peripherischen Teile der Krystalle sehr unbedeutend und verschwindet vollständig nach einem gehörigen Glühen bei 800—900°. In den Präparaten der ausgeglühten Legierungen lassen sich grofse homogene Körner von polygonaler Form wahrnehmen ähnlich denen, die in der Fig. 3, Tafel II, abgebildet sind.

In den Schliffen des ausgeglühten Metalls sind diese Körner so grofs, dafs man sie mit blofsem Auge unterscheiden kann.

Die oben angeführten Daten sprechen deutlich dafür, dafs Kupfer mit Nickel isomorphe Gemische in allen Verhältnissen bilden.

### 3. Eigenschaften der festen Metallösungen.

Es ist von Interesse, dafs das nächste Analogon des Nickels — Kobalt — auch feste Lösungen mit Kupfer liefert, in deren Konzentrationen sich aber eine grofse Lücke (zwischen 6.5—85 Atomprozent Co) beobachten läfst. Nach den in unserem Laboratorium von N. S. Konstantinow ausgeführten Beobachtungen ist das Schmelzdiagramm des genannten Systems durch das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes charakterisiert, der einem Gehalt von 6.0 Atomprozent Co und einer Temperatur von 1105° entspricht.

Der untere ansteigende Zweig des Diagramms gehört den festen Lösungen des Kobalts in Kupfer mit einer Konzentration von 0 bis 6.5 Atomprozent Cu an. Der obere Zweig entspricht einer Ausscheidung fester Lösungen des Kupfers in Kobalt mit einem Grenz-

gehalt bis 15 Atomproz. Cu (85 Atomproz. Co) bei der Temperatur des Umwandlungspunktes.

Die erstarrten Legierungen mit 6.5—85 Atomprozent Co stellen ein Gemisch der zwei genannten festen Phasen dar und zeigen an den Schliffen schön entwickelte Kobaltdendriten mit rechtwinkligen Wachstumsformen, die an das Krystallisieren des $\gamma$-Eisens erinnern. Zweifellos verhält sich das Kobalt zu Kupfer ebenso wie Eisen.

Bekanntlich läſst sich in den Legierungen des letzteren Metalls mit Kupfer nach den Untersuchungen von Heycock und Neville[1] und Stead[2] eine Lücke in der Kontinuität der isomorphen Gemische beobachten (zwischen 2.9 und 92.9 Atomprozent Fe), die durch das Vorliegen eines Umwandlungspunktes im Schmelzdiagramm bedingt ist.

Beim Vergleich der Legierungen des Kupfers mit Fe, Co und Ni untereinander wird es klar, daſs nach den Konzentrationen der sich bildenden festen Lösungen Kobalt eine Zwischenstelle zwischen Eisen und Nickel einnimmt.

| | | |
|---|---|---|
| Fe-Cu | 2.9 Atomproz. Cu | 7.1 Atomproz. Fe |
| Co-Cu | 6.5 „ Cu | 15.0 „ Co |
| Ni-Cu | Ein ununterbrochenes Gemisch $CuNi^{0-\infty}$ [3] | |

[1] Heycock und Neville zeigten, daſs die Zufügung des Eisens die Schmelztemperatur des Kupfers erhöht. Der Umwandlungspunkt des Schmelzdiagramms liegt bei 1088° und 2.9 Atomprozenten Fe (*Philos. Trans.* **183** A (1897), 69.

[2] Stead, Metallographist **5** (1902), 25.

[3] Gegenwärtig wird die Zusammensetzung fester Lösungen gewöhnlich in Gewichts- oder Atomprozenten ausgedrückt. Man kann aber eine viel gröſsere Anschaulichkeit erzielen, wenn man sich zu diesem Zwecke der Formeln bedient, die für bestimmte chemische Verbindungen angewandt werden.

So z. B. können in dem binären Systeme, gebildet aus den Komponenten $A$ und $B$, die Grenzen der Konzentrationsänderung der festen Phase durch die Atomzahlen $n_1$ und $n_2$ der Komponente $B$, die je auf 1 Atom $A$ kommen, mit Hilfe der Formel:

$$A\,B^{n_1-n_2}$$

ausgedrückt werden.

Im Gegensatz zu den bestimmten Verbindungen werden $n_1$ und $n_2$ nicht durch einfache ganze Zahlen ausgedrückt. Für die Zusammensetzung eines ununterbrochenen Gemisches wird folgender Ausdruck erhalten:

$$A\,B^{0-\infty} \text{ oder } B\,A^{0-\infty}$$

Bei einer Lücke in der Konzentration der festen Lösungen, die aus den Komponenten $A$ und $B$ als Lösungsmittel gebildet sind, erhalten wir die Formeln:

Dies konnte man auch erwarten, wenn man die Stellung dieser drei Metalle im periodischen Systeme berücksichtigt.

Von den zehn möglichen binären Kombinationen der Elemente der Eisenreihe

Mn, Fe, Co, Ni, Cu

ist gegenwärtig die Existenz fester Lösungen für die folgenden sieben Paare bewiesen:

Mn-Fe, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu, Co-Ni, Co-Cu, Ni-Cu.

Die Systeme Mn-Cu und Mn-Ni sind in unserem Laboratorium von S. Żemcżużny, G. Urasow und A. Rykowskow studiert worden, wobei die Existenz ununterbrochener isomorpher Gemische entdeckt wurde, die Temperaturminima in den Schmelzdiagrammen besitzen. Für die Legierungen Mn-Cu entspricht das Temperaturminimum 33.5 Atomprozent. Mn bei 868°; im System Mn-Ni befindet es sich bei 56.0 % Mn und 1030°.

Auf diese Weise kann man die Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen als allgemeine Eigenschaft sämtlicher Elemente der Eisenreihe betrachten, die der 7. und 8. Gruppe des periodischen Systems angehören.

Durch die vorliegende Untersuchung wird die Frage über die chemische Natur der ausgedehnten Klasse binärer und ternärer Legierungen gelöst, welche in der Industrie ihre Verwendung finden — Neusilber, Argentan, Konstantan, Manganin und andere, deren wesentliche Bestandteile Kupfer und Nickel sind.

---

$$A\,B^{0-n_1}$$

$$A\,B^{n_2-\infty} \text{ (oder } B\,A^{0-n_2}).$$

Unter Benutzung dieser Bezeichnungen können wir die Zusammensetzung der oben angeführten festen Lösungen des Kupfers mit Eisen, Kobalt und Nickel auf folgende Weise ausdrücken:

| | | |
|---|---|---|
| Cu—Fe | $CuFe^{0-0.03}$ | $FeCu^{0-0.076}$ |
| Cu—Co | $CuCo^{0-0.069}$ | $CoCu^{0-0.175}$ |
| Cu—Ni | $CuNi^{0-\infty}$ oder $NiCu^{0-\infty}$ | |

Analog läſst sich die Zusammensetzung bestimmter Verbindungen, die feste Lösungen mit ihren Komponenten bilden, durch die Formel

$$A\,B_n{}^{n_1-n_2}$$

ausdrücken, in welcher die Gröſse $n$ dem Gesetze der multiplen Proportionen unterworfen ist.

Bei einer bestimmten Verbindung, die eine feste Phase von konstanter Zusammensetzung besitzt, sind die Koeffizienten $n$, $n_1$ und $n_2$ untereinander gleich, und die Formel erhält ihr gewöhnliches Aussehen

$$A\,B_n\,.$$

Dabei ist folgende bemerkenswerte Beziehung hervorzuheben: Ähnlich den anderen Metallkombinationen, die in der Technik Verwendung finden, z. B. Stahl, Bronze, Messing, wurden die genannten Legierungen entdeckt und auf rein empirischem Wege bearbeitet. In allen diesen Fällen befafst sich die Praxis mit solchen Kombinationen, die ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung nach durch das Vorhandensein fester Lösungen charakterisiert sind. Die ununterbrochene Änderung der Zusammensetzung der letzteren gibt die Möglichkeit, sukzessive Änderungen in den mechanischen und physikalischen Eigenschaften des Produktes zu erzeugen.

Für Legierungen, die auf Zng beansprucht werden, haben bestimmte chemische Verbindungen (Metallide) relativ eine untergeordnete Bedeutung. Das ist durchaus begreiflich, da derartige Substanzen sich durch ihre Sprödigkeit von den reinen Metallen und den ihnen entsprechenden festen Lösungen unterscheiden. Die Eigenschaften der bestimmten Verbindungen: $Fe_3C$, $Cu_3Sn$, $Mg_2Sn$ können als anschauliche Bestätigung solcher Schlufsfolgerung gelten.

## II. Die elektrische Leitfähigkeit der festen Metallösungen. Gold-Kupferlegierungen.

Von den physikalischen Eigenschaften der Kupfernickellegierungen ist die elektrische Leitfähigkeit von besonderer Bedeutung. Nickelin, Konstantan sind im grofsen Mafse zur Herstellung von Rheostaten und Widerstandskästen verbreitet. Die Zufügung des Nickels zu Kupfer vermindert beträchtlich die elektrische Leitfähigkeit und den ihr entsprechenden Temperaturkoeffizienten. Zweifellos müssen diese Eigenschaften in engem Zusammenhang mit der Konzentration der isomorphen Gemische oder der festen Lösungen des Nickels mit Kupfer stehen.

Nach Analogie mit den anderen Eigenschaften kann man annehmen, dafs die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung sich für eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen gleichfalls in Form einer stetigen Kurve ausdrücken lassen müssen. Die in der Literatur vorhandenen Angaben von Feussner[1] über die Kupfernickellegierungen stimmen vollständig mit dieser Annahme überein. Auf die kontinuierliche Änderung des spezifischen Widerstandes und des Temperaturkoeffizienten der Kupfer-

[1] Feussner, Verhandlg. der physik. Gesellschaft zu Berlin **10** (1891), 109.

nickellegierungen nach den Versuchen von FEUSSNER wurde bereits von LIEBENOW hingewiesen.[1]

Die Messungen des spezifischen Widerstandes und der Temperaturkoeffizienten im genannten System von FEUSSNER sind in Tab. 2 angeführt. Die Spalten 1—5 geben die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben in Gewichtsprozenten an. Die Spalte 6. und 8. enthalten den spezifischen Widerstand ($\sigma$) bei 0° ausgedrückt in Mikrohmen auf ccm und den Temperaturkoeffizienten ($\alpha \cdot 10^5$). In der 7. Spalte sind die Werte der elektrischen Leitfähigkeit ($K$), berechnet aus den Daten des spezifischen Widerstandes nach der Formel $K = \frac{1}{\sigma} \cdot 10^4$, wiedergegeben.

Tabelle 2.

| Nr. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gewichtsprozente | | | | | Spez. Widerstand | Elektr. Leitfähigkeit | Temp.-Koeffizient |
| | Cu | Ni | Fe | Mn | Zn | | | |
| 1 | 100.00 | — | — | — | — | 1.53 | 65.3 | +377 |
| 2 | 89.85 | 10.04 | 0.15 | Spur | — | 14.6 | 6.8 | +49 |
| 3 | 83.97 | 16.01 | 0.18 | „ | — | 21.6 | 4.6 | +31 |
| 4 | 79.76 | 20.04 | 0.13 | „ | — | 26.4 | 3.8 | +27 |
| 5 | 74.92 | 24.07 | 0.58 | 0.02 | 0.70 | 31.3 | 3.2 | +21 |
| 6 | 69.68 | 29.94 | 0.36 | 0.36 | — | 38.4 | 2.6 | +12 |
| 7 | 58.61 | 41.25 | 0.37 | 0.70 | — | 50.0 | 2.0 | −3.2 |
| 8 | 54.05 | 46.18 | 0.32 | — | — | 52.2 | 1.91 | −8.0 |
| 9 | 49.76 | 49.36 | 0.54 | 0.32 | — | 51.7 | 1.93 | +4.0 |
| 10 | 48.66 | 50.84 | 0.38 | 0.65 | — | 51.7 | 1.93 | +5.5 |
| 11 | 43.96 | 56.37 | 0.34 | Spur | — | 52.5 | 1.90 | +15 |
| 12 | 38.44 | 62.02 | 0.34 | „ | — | 51.5 | 1.94 | +16 |
| 13 | 7.95 | 89.46 | 1.19 | 1.40 | — | 19.0 | 5.3 | +300 |
| 14 | 3.86 | 93.66 | 1.03 | 1.45 | — | 16.6 | 6.0 | +290 |
| 15 | 0.00 | 100.00 | — | — | — | 12.3 | 8.1 | +347 |

Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sind graphisch als stetige Kurve *MPQ* mit einem Minimum *P* bei etwa 50% Ni dargestellt (Fig. 1).

Die Form der Kurve *MPQ* zeigt, dafs die Bildung fester Lösungen mit einer Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen Metalle verbunden ist. Mit besonderer Schärfe zeigt es

[1] LIEBENOW, Der elektrische Widerstand der Metalle, S. 35 (Enzyklopädie der Elektrochemie, Bd. X).

sich bei Kupfer: der Zusatz von 10 % Ni vermindert die Leitfähigkeit fast um das zehnfache.

Ebenso geht auch die elektrische Leitfähigkeit des Nickels unter dem Einflusse des Kupfers zurück, obwohl nicht so stark, wie im vorigen Falle. Bemerkenswert ist, dafs der Zusatz von Kupfer, das den Strom viel besser leitet als Nickel, eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit des letzteren Metalles hervorruft.

Zwischen 46—62 % Ni ist die Kurve $MPQ$ durch das Vorliegen eines flachen Minimums $P$ charakterisiert; in diesen Grenzen ändert sich die Leitfähigkeit sehr wenig zwischen 1.01 und 2.0. Eine solche Form der Leitfähigkeitskurve ist zweifellos durch das Vorhandensein einer ununterbrochenen isomorphen Mischung des Kupfers mit Nickel bedingt.

Analoge Beziehungen lassen sich bei den Legierungen des Golds mit Silber und Kupfer beobachten, deren elektrische Leitfähigkeit durch die klassischen Arbeiten von MATTHIESSEN bestimmt wurden.[1]

Im System Silber—Gold mufs die Existenz einer ununterbrochenen Reihe isomorpher Gemische durch vielfache Arbeiten als zweifellos festgestellt betrachtet werden.[2]

In Fig. 2 stellen die Kurven $AB$ und $CDE$ die Änderungen der Schmelztemperaturen (nach HEYCOCK u. NEVILLE und ROBERTS-AUSTEN) und der elektrischen Leitfähigkeit (nach MATTHIESSEN) als Funktion der Zusammensetzung der genannten Legierungen dar. Dabei wurden die Volumenprozente von MATTHIESSEN von uns auf Atomprozente umgerechnet.

Die gegenseitige und kontinuierliche Leitfähigkeitserniedrigung von Gold und Silber, infolge der Bildung fester Lösungen, tritt hier noch deutlicher hervor, als im System Kupfer—Nickel. Das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit ($D$) liegt bei ca. 50 Atomprozenten Au.

Ein dem vorigen vollständig analoges Diagramm wurde von MATTHIESSEN auch für die Gold-Kupferlegierungen entdeckt (s. Fig. 3, Linie $PQR$).

Man kann deshalb annehmen, dafs wir auch in diesem System eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen haben. Aber mit der-

---

[1] MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.* **100** (1861), 190.

[2] ERHARD und SCHERTEL, Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen in Sachsen 1879, S. 17. — HEYCOCK und NEVILLE, *Philos. Trans.* **189** A (1897), 69. — ROBERTS-AUSTEN u. KIRKE ROSE, *Chem. News* 87 (1903), 2.

artigen Schlufsfolgerungen stimmen die Ergebnisse der Untersuchung von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE nicht überein.[1] Nach den Angaben dieser Autoren bildet Gold mit Kupfer isomorphe Gemische

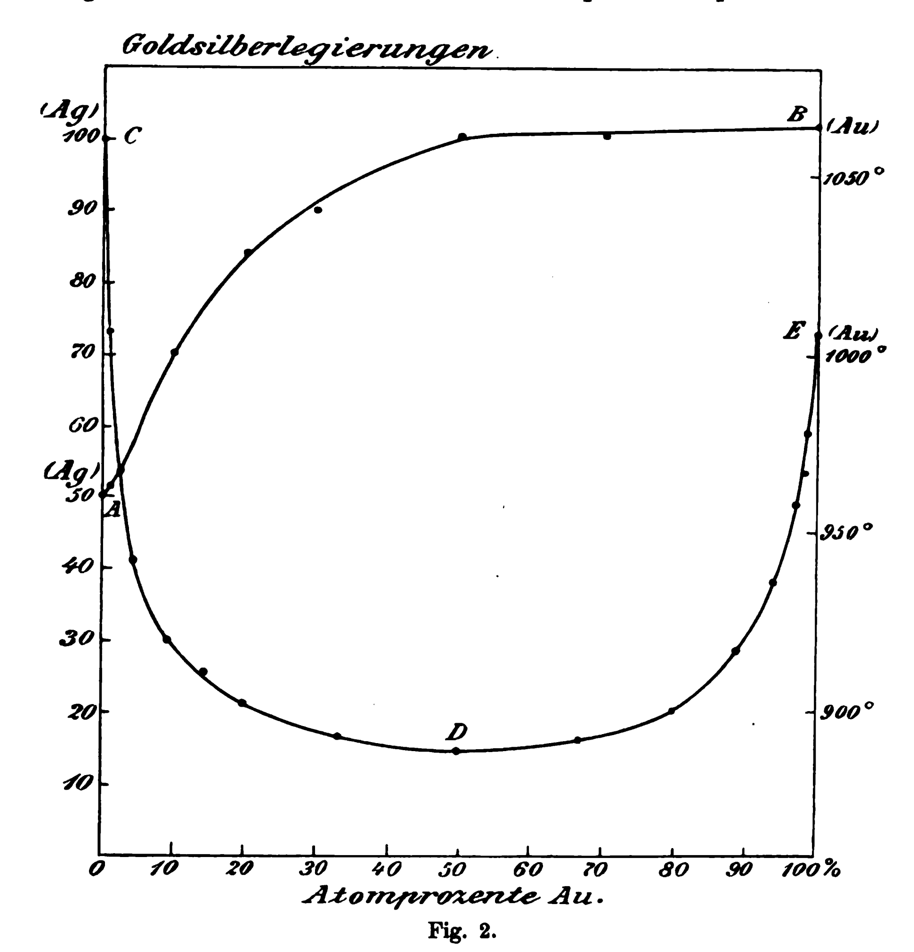



Fig. 2.

mit einer Lücke in der Kontinuität zwischen 18 und 73 Gewichtsprozent Cu. Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Zweigen, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der bei 905° und 18 % Cu (40.5 Atomprozente Cu) liegt. Das Vorhandensein eines Eutektikums kann jedoch nicht für diese Legierungen als vollkommen bewiesen angesehen werden.

Obgleich die Schmelztemperaturen nach den Abkühlungskurven

[1] ROBERTS-AUSTEN u. KIRKE ROSE, *Proc. Roy. Soc. London* **67** (1901), 105.

des selbsttätigen Registrierapparates von ROBERTS-AUSTEN gemessen wurden, gibt es doch keine bestimmten Andeutungen über das Vorliegen von Haltepunkten bei der Temperatur des eutektischen Punktes für Legierungen, die im Bereiche der Kontinuitätsunterbrechung liegen müfsten.

Zur Lösung dieser Frage haben wir eine neue Untersuchung der Goldkupferlegierungen auf thermischem wie auch auf mikrographischem Wege unternommen.

Unsere Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dafs die genannten Metalle die Fähigkeit besitzen, miteinander isomorphe Gemische in allen Verhältnissen zu bilden. Sämtliche mit Hilfe des Registrierapparats erhaltenen Abkühlungskurven haben eine Form, die festen Lösungen eigen ist, ohne einen zweiten Haltepunkt, der auf das Vorhandensein eines Eutektikums hinweisen könnte.

Die Beobachtungen wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie dies für die Kupfernickellegierungen beschrieben worden ist.

Die Daten für Beginn- und Endtemperaturen der Erstarrung sind in Tabelle 3 und Fig. 3 wiedergegeben.

Die Änderungen der Temperaturen des Krystallisationsbeginnes als Funktion der Zusammensetzung werden als eine ununterbrochene Kurve $ALML_1B$ (Fig. 3) dargestellt, die ein Minimum $M$ bei 884$^0$ und 40.5 Atomprozent Cu besitzt.

Die punktierte Linie $ASMS_1B$ stellt die Konzentrationsänderungen der festen Lösungen dar; sie ist auf Grund der Daten über die Endtemperaturen der Erstarrung eingetragen. Beim Zusatz zu einem der Metalle des zweiten Komponenten, z. B. — des Kupfers zu Gold, wächst zuerst das Krystallisationsintervall, erreicht einen gewissen Maximalwert (bei 15 Atomprozent Cu) und sinkt nachher bis zur Null im Punkte $M$ (40.5 Atomprozent Cu).

Dabei ist hervorzuheben, dafs die Endtemperaturen der Krystallisation zu beiden Seiten des Minimums $M$ allmählich wachsen. Dieser Umstand in Verbindung mit dem Fehlen eutektischer Haltepunkte auf den Abkühlungskurven ist ein anschaulicher Beweis für die Stetigkeit der Änderung der Zusammensetzung der festen Phase in der Goldkupferlegierung.

Seiner Lage im Schmelzdiagramm nach erweist sich das Temperaturminimum $M$ sehr naheliegend dem eutektischen Punkte von ROBERTS-AUSTEN und KIRKE ROSE. Diese Beobachter weisen selbst darauf hin, dafs die Schmelzkurve dieses Systems eine äufsere

Tabelle 3.

Gold-Kupferlegierungen.

| Nr. | Gewichtsprozente | | Atomprozente | | Erstarrungstemperatur in ° | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Au | Cu | Au | Cu | Beginn | Ende |
| 1 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 1063 | — |
| 2 | 98.33 | 1.67 | 95.00 | 5.00 | 1034 | 1011 |
| 3 | 94.42 | 5.38 | 85.00 | 15.00 | 978 | 949 |
| 4 | 90.29 | 9.71 | 75.00 | 25.00 | 934 | 916 |
| 5 | 86.00 | 14.00 | 65.93 | 34.07 | 890 | 887 |
| 6 | 82.00 | 18.00 | 59.50 | 40.50 | 884 | 883 |
| 7 | 80.00 | 20.00 | 56.34 | 43.66 | 886 | 884 |
| 8 | 69.90 | 30.10 | 42.94 | 57.06 | 900 | 894 |
| 9 | 50.87 | 49.13 | 25.00 | 75.00 | 942 | 920 |
| 10 | 30.00 | 70.00 | 12.55 | 87.45 | 1018 | 980 |
| 11 | 14.02 | 85.97 | 5.00 | 95.00 | 1056 | 1030 |
| 12 | 0.00 | 100.00 | 0.00 | 100.00 | 1084 | — |

Ähnlichkeit mit dem Diagramm zweier Substanzen hat, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden.[1]

Nach Betrachtung der Eigentümlichkeiten der Erstarrung isomorpher Gemische können wir behaupten, dafs die Resultate der Untersuchung der genannten Legierungen mittels des Mikroskops sich in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der thermischen Methode befinden.

Ihrer Mikrostruktur nach erinnern die Kupfergoldlegierungen in vielen Beziehungen an das oben beschriebene Kupfernickelsystem. Die Schliffe mit einem Gehalt von 100—40.5 Atomprozent Cu (100 bis 18 Gewichtsprozent Cu) zeigen nach Anätzung mit einem Gemisch von Eisenchlorid mit Salzsäure Dendriten des regulären Systems, deren Wachstumrichtungen einen rechten Winkel bilden. Die früher ausgeschiedenen inneren Teile der Krystalliten sind kupferreicher und dunkel gefärbt, während die später erstarrenden peripherischen Schichten mehr Gold enthalten und hell bleiben. Die Intensität der Färbung und das Verhältnis zwischen den Mengen der dunkeln und hellen Teile hängt im erheblichen Mafse von der Energie des Ätzungsprozesses ab. Das Anwachsen der Schichten mit veränderlicher Konzentration erscheint als charakteristisches Kennzeichen isomorpher Gemische. Bei den Kupfergoldlegierungen tritt es mit grofser Deutlichkeit hervor. Dabei erscheinen die Grenzen einzelner

[1] *Proc. Roy. Soc. London* **67** (1901), 108.

Schichten verschwommen, was auf die stetige Änderung der Zusammensetzung des isomorphen Gemisches hinweist.

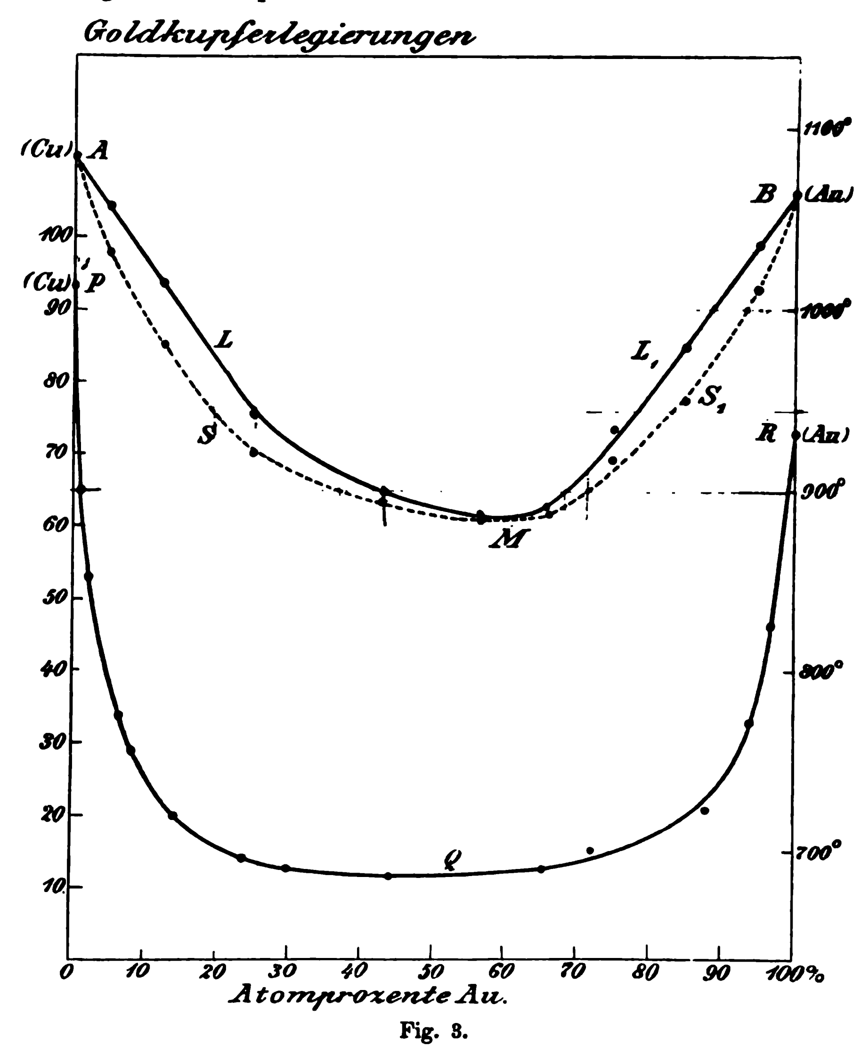



Fig. 3.

Als anschauliches Beispiel diene das Mikrogramm Nr. 5 (Tafel II), das einer Legierung mit 42.04 Atomprozent Au (57.06 Atomproz. Cu) entspricht. Trotzdem die Übergänge zwischen den dunkeln und hellen Teilen der Dendriten erst allmählich hervortreten, läfst sich die gekrümmte Linie der Konturen der einzelnen Krystallkörner deutlich unterscheiden.[1] An den Berührungsgrenzen der einzelnen

[1] Unter Körnern ist im vorliegenden Falle ein Komplex von Dendriten

Körner lassen sich keine Spuren von Zwischensubstanz wahrnehmen, welche auf eine Lücke in der Kontinuität der isomorphen Mischung und auf das Vorhandensein eines Eutektikums hinweisen könnte. Bei schwacher Anätzung desselben Präparates zeigt sich ein Feld, bestehend aus den oben genannten Körnern. Die Verteilung des dunkeln und hellen Teiles der Dendriten tritt nur bei Einwirkung eines konzentrierten Ätzungsmittels hervor. In Fig. 6, Tafel II ist das sukzessive Anwachsen von Schichten verschiedener Konzentration an den Dendriten der Legierung mit 25.0 Atomprozent Au (49.13 Gewichtsproz. Cu) sichtbar. Die inneren dunkeln Teile gehören der zuerst ausgeschiedenen festen Lösung an, die an Kupfer reicher ist als die folgenden Schichten.

Die Legierung mit 59.5 Atomprozent Au (40.5 Atomproz. Cu), die dem Temperaturminimum *M* entspricht, weist homogene Körner mit deutlich gezeichneten Konturen auf. Innerhalb der Körner ist eine Schraffierung nach zwei sich schneidenden Richtungen bemerkbar.

Homogene Körner ohne Zwischensubstanz lassen sich auch bei Legierungen des Zweiges *MLB* (59.5—100 Atomprozent Au) beobachten. Ihrer äufseren Gestalt nach kommt ihre Struktur sehr nahe dem Photogramme Nr. 4 Tafel II der Kupfernickellegierungen. Demgemäfs darf die obige Annahme über das Vorhandensein einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen im Kupfergoldsystem auch auf mikrographischem Wege als bewiesen betrachtet werden.

In voller Übereinstimmung hiermit steht die stetige von Matthiessen beobachtete Kurve der elektrischen Leitfähigkeit *PQR* (Fig. 3). Zur Konstruktion derselben wurden die Volumprozente, der sich der genannte Forscher zur Angabe der Zusammensetzung bedient hat, von uns in Atomprozente umgerechnet.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, hat das Diagramm *PQR* dasselbe Aussehen, welches den ununterbrochenen isomorphen Gemischen des Goldes mit Silber eigen ist.

Die angeführten Beispiele beziehen sich auf Legierungen, welche die Elemente der 8. Gruppe des periodischen Systems bilden; diese besitzen, wie oben gezeigt wurde, eine stark entwickelte Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen. Das Vorhandensein der letzteren übt einen grofsen Einflufs auf die Änderung der elektrischen Leit-

---

zu verstehen, die parallel zueinander orientiert sind und einem und demselben Krystallitenzweige angehören.

fähigkeit aus. Bei näherer Betrachtung des vorhandenen tatsächlichen Materials kommen wir zu folgenden Schlüssen:

1. Bei der Bildung fester Metallösungen findet eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit statt.

2. Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungon (isomorpher Gemische) lassen sich durch eine stetige Kurve, die ein Minimum besitzt, ausdrücken.

Der erste Satz findet zahlreiche Bestätigungen. Schon früher haben LE CHATELIER[1] und BENEDICKS[2] angenommen, dafs die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit des Eisens unter dem Einflufs solcher Beimengungen, wie Kohlenstoff, Silicium, Mangan im Zusammenhang mit der Bildung fester Lösungen steht.

Die in der letzten Zeit mittels thermischen und mikrographischen Methoden erlangten Resultate beweisen das Vorhandensein fester Lösungen für folgende Metalle, als Lösungsmittel:

a) Lösungsmittel — Kupfer.

$CuNi^{0-\infty}$ (GUILLET, KURNAKOW und ŻEMCŻUŻNY).
$CuAg^{0-0.012}$ (OSMOND).
$CuAu^{0-\infty}$ (ROBERTS-AUSTEN und ROSE, KURNAKOW und ŻEMCŻUŻNY).
$CuMn^{0-\infty}$ (ŻEMCŻUŻNY, URASOW und RYKOWSKOW).
$CuZn^{0-0.35}$ (CHARPY, ROBERTS-AUSTEN).
$CuSn^{0-0.053}$ (CHARPY, HEYCOCK u. NEVILLE).
$CuCo^{0-0.059}$ (KONSTANTINOW).

b) Lösungsmittel — Gold.

$AuCu^{0-\infty}$ (ROBERTS-AUSTEN, KURNAKOW und ŻEMCŻUŻNY).
$AuAg^{0-\infty}$ (ERHARD u. SCHERTEL, ROBERTS-AUSTEN u. ROSE).
$AuSn^{0-0.05}$ (VOGEL).

c) Lösungsmittel — Silber.

$AgCu^{0-0.03}$ (OSMOND).
$AgBi^{0-0.05}$ (PETRENKO).
$AgSn^{0-0.025}$ (PETRENKO).

d) Lösungsmittel — Nickel (Kobalt).

$NiCu^{0-\infty}$ (GUILLET, KURNAKOW u. ŻEMCŻUŻNY).
$CoCu^{0-0.175}$ (KONSTANTINOW).

---

[1] Contributions à l'étude des alliages, p. 414. 445.

[2] BENEDICKS, *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 545; Recherch. physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbon (Thèse). Upsala (1904), p. 103.

Gemäfs der Beobachtungen von MATTHIESSEN, FEUSSNER und NICHOLS[1] erfährt in jeder der angeführten vier Gruppen die Leitfähigkeit des lösenden Metalles eine Verminderung durch Zusatz des zweiten Komponenten.

In bezug auf die festen Lösungen anderer Metalle, z. B. Quecksilber, Blei, Thallium sind neue experimentelle Untersuchungen notwendig.

Auf Grund des Angeführten kann die elektrische Leitfähigkeit der einfachsten Fälle binärer Systeme, deren Zusammensetzung aus Metallen besteht, welche fähig sind, feste Lösungen zu geben, durch folgende typische Diagramme dargestellt werden: (Fig. 4 — I, II, III).

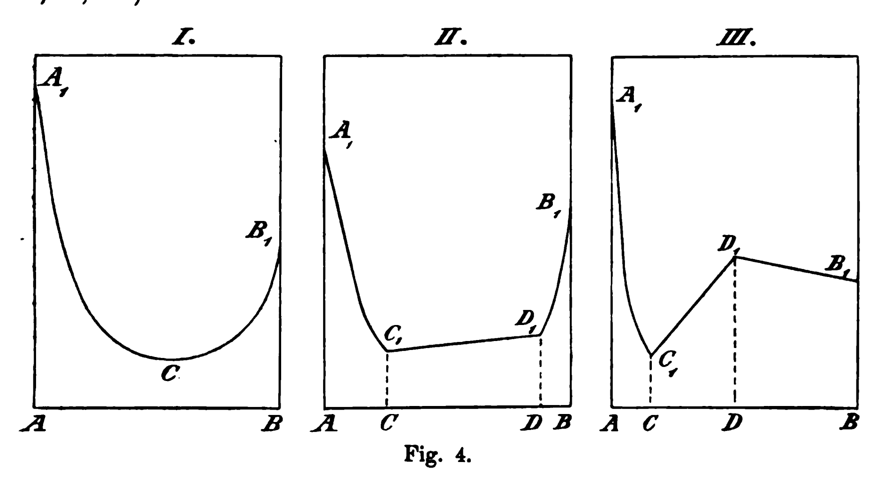



Fig. 4.

In Fig. 4 sind auf den Abszissenachsen die Konzentrationen aufgetragen, auf den Ordinatenachsen die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.

Diagramm I (Fig. 4) entspricht den oben betrachteten Fällen, in welchen die Komponenten A und B ein ununterbrochenes isomorphes Gemisch bilden. Die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit werden durch eine stetige Kurve $A_1\,CB_1$ ausgedrückt, die durch das Minimum C charakterisiert ist.

Beim Vorliegen einer Lücke $CD$ in der Konzentration fester Lösungen (isomorpher Gemische) besteht das Diagramm der elek-

[1] NICHOLS, Die Legierungen des Kupfers mit Mangan und Eisen. *Sill. Journ.* [3] **39** (1890), 47.

trischen Leitfähigkeit aus drei Zweigen $A_1 C_1$, $C_1 D_1$ und $D_1 B_1$ (Fig. 4 — II).

Die beiden abfallenden Seitenkurven $A_1 C_1$ und $B_1 D_1$ bestimmen die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit beider Metalle $A$ und $B$ in Abhängigkeit von der Konzentration $AC$ und $BD$ der sich bildenden festen Lösungen. Das mittlere Teilstück $C_1 D_1$ stellt sich als gerade Linie dar und ergibt die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit eines mechanischen Gemisches zweier fester Lösungen mit den Grenzkonzentrationen $AC$ und $BD$, aus denen die erstarrte Legierung im Unterbrechungsgebiet $CD$ besteht.

Einen solchen Fall beobachten wir im System Kupfer-Kobalt. Die oben mitgeteilten Angaben von N. S. Konstantinow zeigen, dafs im Diagramm der genannten Legierungen ein Umwandlungspunkt bei 6.0 Atomprozent Co vorhanden ist, der eine Lücke in der Kontinuität fester Lösungen etwa zwischen 6.5 und 85 Atomprozent Co bestimmt. Im Einklang damit stehen die Resultate der Arbeit von Reichardt[1] über den elektrischen Widerstand, Temperaturkoeffizienten und die thermoelektrischen Eigenschaften der Kupferkobaltlegierungen.

Diagramm III (Fig. 4) entspricht dem Vorliegen einer festen Lösung $AC$ und einer bestimmten Verbindung $D$ in der Legierung, wobei die Zusammensetzung der festen Phase der letzten als konstant für das ganze Existenzgebiet ($CB$) angenommen ist. Die fallende Kurve $A_1 C_1$ gehört der festen Lösung mit einer Grenzkonzentration $AC$ an. Die zwei geradlinigen Teilstücke $C_1 D_1$ und $D_1 B_1$ bestimmen die Änderungen der Leitfähigkeit der mechanischen Konglomerate der Verbindung $D$ mit der festen Lösung $AC$ im Gebiete $CD$ und mit dem Metall $B$ im Gebiete $DB$.

Wenn die Doppelverbindung $D$ feste Lösungen mit einem oder beiden Komponenten gibt, kann sich ihre elektrische Leitfähigkeit auch vermindern, wobei das Diagramm entsprechende Änderungen erhalten mufs.

---

[1] Reichardt, *Drudes Ann. Phys.* **6** (1901), 832. Die von Reichardt beobachtete Unterbrechung bei 40 % Co auf dem mittleren geradlinigen Teilstücke des Diagramms, erklärt sich durch die verschiedene Art der Darstellung der Proben zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Legierungen mit einem Gehalt von 0—40 % Co konnten in Drähte von 0.25—0.5 mm Durchmesser gezogen werden, was man für Proben mit 40—100 % Co nicht erreichen konnte. Von den letzteren mufsten wir mittels der Hobelmaschine schmale Streifen (von 2 mm Breite) herstellen.

Zum dritten Typus gehören die Legierungen des Kupfers mit Zink, Zinn und Antimon, aber infolge des Vorhandenseins mehrerer Verbindungen erhalten die Diagramme eine kompliziertere Form.

Die Beobachtungen der elektrischen Leitfähigkeit bietet ein neues Mittel zum Studium der Natur der festen Metalllösungen. In vielen Fällen besitzt diese Methode grofse Empfindlichkeit und eröffnet ein weites Feld für fernere experimentelle Untersuchungen.

*St. Petersburg-Sosnowka, Polytechnisches Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.*

**Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1907.**

---

# Über die Bildung von Calciumcyanamid und Calciumcarbid.

Von

E. Rudolfi.

Mit 1 Figur im Text.

Während H. Moissan[1] festgestellt hat, dafs chemisch reines Calciumcarbid selbst bei 1200° elementaren Stickstoff nicht zu binden imstande ist, ist es A. Frank und N. Caro[2] gelungen, durch technische Carbide der alkalischen Erden bei Temperaturen unterhalb 1200° elementaren Stickstoff zu binden. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind verschieden je nach Anwendung der Carbide. Wird Bariumcarbid azotiert, so entsteht ein Gemisch von Bariumcyanid und Bariumcyanamid nach folgenden Gleichungen:

$$BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$$
$$BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C.$$

Azotiert man dagegen Calciumcarbid, so entsteht nur Calciumcyanamid ohne Spur von Calciumcyanid nach folgender Gleichung:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

Die Bindung des Stickstoffs verläuft jedoch nicht ohne weiteres nach den angeführten Gleichungen, wie aus obigem Befund von H. Moissan folgt, sondern zum Zustandekommen der Reaktion sind bestimmte Zusätze zum Carbid unbedingt erforderlich. Solche Zusätze sind zunächst die den Carbiden entsprechenden Oxyde, welche auch schon in geringen Mengen im Handelscarbid enthalten sind oder auch in verstärktem Mafse durch Anwendung von feuchtem Stickstoff, wobei ein Teil des Carbids sich in Acetylen und Oxyd zersetzt, erzeugt werden können. Weitere die Reaktion fördernde

[1] *Compt. rend.* 118 (1894), 503.

[2] D.R.P. 88363 (31./3. 95).

Zusätze sind zahlreiche Salze, speziell nach FRANK und CARO sind bei Anwendung von Calciumcarbid sämtliche Calciumsalze und nach POLZENIUS vor allem Calciumchlorid geeignet.

Zu diesem Verfahren, Calciumcyanamid aus Calciumcarbid zu gewinnen, tritt noch ein weiteres der Cyanidgesellschaft Berlin hinzu, die das Cyanamid aus ihren Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff darstellten. Die hierzu erforderliche Temperatur beträgt nach der diesbezüglichen Patentschrift etwa 2000°. Die in Frage kommende Reaktion ist folgende:

$$CaO + C_2 + N_2 = CaCN_2 + CO\,.$$

Da Calciumcyanamid sehr grofses wirtschaftliches Interesse bietet, wegen seiner direkten Verwendbarkeit als Düngemittel, als Ersatz von Chilesalpeter, und als Ausgangsmaterial für Cyanide und Ammoniak, sind die oben angedeuteten Verfahren in einer grofsen Anzahl von Patenten niedergelegt.[1] Aus diesem Grunde sind diese Verfahren bis vor kurzem nur vom technischen Standpunkt aus ausgearbeitet worden, während wissenschaftliche Untersuchungen völlig fehlten. In allerneuster Zeit sind jedoch einige wissenschaftliche Arbeiten über diese Fragen veröffentlicht worden. Es sind dies die Arbeiten von O. KÜHLING,[2] G. BREDIG[3] und F. FÖRSTER und H. JACOBY.[4] Zum Teil werden in den beiden letztgenannten Veröffentlichungen Fragen behandelt, die den ersten Teil vorliegender Untersuchung näher berühren. Es war zuerst beabsichtigt worden. diese Arbeit völlig zu Ende zu führen und dann als Ganzes zu publizieren; dies ist jedoch, nachdem obige Arbeiten erschienen, nicht mehr möglich.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Einwirkung von Stickstoff auf Rohcarbid mit und ohne Zusätze und im zweiten Teil die Darstellung von Calciumcyanamid aus den Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff behandelt. Aufserdem ist im zweiten Teil der Arbeit die Frage der Bildung von Calciumcarbid einer eingehenden Neubearbeitung unterworfen, da sich im Laufe der Untersuchung herausgestellt hatte, dafs die von ROTHMUND[5] bestimmte Gleichgewichts-

---

[1] D.R.P. Nr. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087, 116088, 163320, Patentanmeldung O. F. CARLSON C 14705, Kl. 12 K.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 310.

[3] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 69.

[4] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 101.

[5] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 136.

temperatur bei der Bildung von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle wesentlich zu niedrig ist.

## I.

### Versuche mit Calciumcarbid und Stickstoff.

Die Versuche wurden in einem elektrischen Ofen ausgeführt. Dieser bestand aus einem innen und aufsen glasierten Porzellanrohr von 60 cm Länge und 2 cm innerem Durchmesser, welches mit einer Spirale von Platinband umwickelt war. Der Stromkreis bestand aus der 72 Voltbatterie des Instituts, einigen Regulierwiderständen und dem Ofen. Gegen Wärmeverluste wurde das Rohr in einem mit Magnesia gefüllten Asbestkasten eingebettet.

Die Temperatur im Ofeninnern konnte sehr gut innerhalb weniger Grade konstant gehalten werden, auch war, wie durch Versuche festgestellt wurde, ein genügend grofser Raum in der Mitte des Rohres, welcher die gleiche Temperatur hatte, so dafs die ganze Reaktionsmasse, die sich in einem Schiffchen von Porzellan in der Mitte des Rohres befand, ein und derselben Temperatur ausgesetzt wurde. Das angewandte Schiffchen hatte eine Länge von 6 cm und fafste 4 g Carbid. Die Temperaturmessung geschah mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes. Die Temperaturen wurden durch Vergleich mit dem Schmelzpunkt von Antimon = 630.6° [1] und des Goldes = 1064° [1] auf die Skala des Luftthermometers bezogen. Es wurde Sorge getragen, dafs die Lötstelle des Thermoelementes sich genau in der Mitte des Rohres und möglichst nahe dem Reaktionsgemisch befand.

Der verwandte Stickstoff war Bombenstickstoff, er wurde, um ihn von anhaftendem Kohlendioxyd zu befreien, durch 2 mit konzentrierter Natronlauge beschickte Waschflaschen geleitet. Darauf strich das Gas über, in einem elektrischen Ofen erhitzte, reduzierte Kupferspiralen, um dasselbe völlig von Sauerstoff zu befreien. Nun wurde der Stickstoff je nach den Versuchsbedingungen entweder durch mehrere Waschflaschen, die mit destilliertem Wasser gefüllt waren, um den Stickstoff mit Wasser zu sättigen, oder auch, um ihn zu trocknen, durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen geleitet. Auch war bei einer Reihe von Versuchen ein Rohr mit Phosphorpentoxyd vorgelegt, um sicher zu sein, dafs das durchgeleitete Gas auch völlig trocken sei. Das so

---

[1] Holborn und Day, *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

gereinigte Gas passierte nun das Porzellanrohr und ging schliefslich durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure oder auch mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche.

Das verwandte Calciumcarbid hatte einen Durchschnittsgehalt von 82 % $CaC_2$; dieser Gehalt wurde durch wiederholtes volumetrisches Bestimmen des durch Wasser entwickelten Acetylens festgestellt. Zur Anwendung gelangte das Carbid in feingepulvertem Zustande. Es wurden stets nur geringe Mengen Carbid gepulvert, die etwa für 3—4 Versuche ausreichten. Dies geschah, da mit Carbid, welches längere Zeit natürlich wohlverschlossen im Exsikkator aufbewahrt wurde, geringere Cyanamidausbeuten sich ergeben hatten.

Der Verlauf eines Versuches gestaltete sich folgendermafsen. Nachdem das Reaktionsprodukt im Schiffchen in das Porzellanrohr eingeführt war, wurde zunächst die Luft aus dem Apparat durch Stickstoff verdrängt. Der Stickstoff wurde während des ganzen Versuches im gleichen Tempo durch das Porzellanrohr geleitet, und zwar, dafs ungefähr 2 Blasen in der Sekunde die vorgelegten Waschflaschen passierten. Nun wurde angeheizt. Nach etwa 20 Minuten war im Rohrinnern die Temperatur auf etwa 600—650° gestiegen. Bei dieser Temperatur machte sich eine lebhafte Acetylenentwickelung bemerkbar, die durch die im Rohcarbid enthaltene Feuchtigkeit veranlafst wurde. Das Acetylen wurde aufser durch seinen Geruch und Brennbarkeit durch sein typisches Verhalten gegen ammoniakalische Kupferchlorürlösung nachgewiesen. Aufser Acetylen machten sich aber noch andere Destillationsprodukte bemerkbar, die sich zum Teil in der letzten Waschflasche verdichteten. Die Zusammensetzung dieser Körper wurde jedoch nicht näher untersucht, nur wurde festgestellt, dafs diese Körper stickstoffhaltig sind. Nachdem die Gasentwickelung nachgelassen, wurde langsam weiter angeheitzt und vorsichtig an die gewünschte Versuchstemperatur herangegangen. Während des Versuches war es ein leichtes, die Temperatur innerhalb $\pm 10^{\circ}$ konstant zu halten. Die von Bredig beobachtete und auch auf der Dresdener Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft[1] erwähnte Temperatursteigerung um viele Grade beim Eintritt der Reaktion wurde in keinem Falle — wohl, wie auch Förster und Jacoby schon erwähnen, wegen der geringen, zur Anwendung kommenden Substanzmengen — beobachtet.

---

[1] *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 551 ff.

Eine Reihe von Versuchen wurde in einem Rohr aus MARQUARTscher Masse ausgeführt. Das Calciumcarbid hatte bei diesen Versuchen jedoch sehr wenig Stickstoff aufgenommen. Der Grund hierfür ist in der Undichtigkeit des Rohrmateriales zu suchen. Durch die Poren dringt Luftwasserstoff in das Rohrinnere ein und verbrennt einen Teil des Carbids resp. der Kohle, wie dies auch von KÜHLING angenommen wird. Jedoch ist dies wohl nicht der Hauptgrund für die niedere Azotierung des Carbids im MARQUART-Rohr, denn nach Beendigung der Versuche war stets noch unverbranntes Carbid vorhanden, welches mit dem Stickstoff hätte reagieren können. Verhindert wurde die Reaktion durch das bei der ungenügenden Verbrennung entstehende Kohlenoxyd; dieses wirkt auf Calciumcyanamid stark zersetzend ein, wie im zweiten Teil vorliegender Untersuchung nachgewiesen ist. Zur Bestimmung des Calciumcyanamids wurden zwei Methoden verwandt. Bei sämtlichen Reaktionsprodukten wurde der Stickstoffgehalt nach dem KJELDAHLschen Verfahren bestimmt, die Zulänglichkeit dieses Verfahrens wurde durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes von reinem Dicyandiamid geprüft, wobei mit der Theorie übereinstimmende Resultate erzielt wurden. Bei einer grofsen Anzahl von Substanzen wurde der Calciumcyanamidgehalt nach der von R. PEROTTI[1] vorgeschlagenen Methode untersucht. Dieser versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und läfst nach 12stündiger Einwirkung in der Kälte das Filtrat in eine bestimmte Menge ammoniakalischer Silbernitratlösung unter Schütteln und gelindem Erwärmen zufliefsen. Es scheidet sich hierbei Silbercyanamid nach folgender Formel ab:

$$CaCN_2 + 2\,AgNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CN_2Ag_2\,.$$

Der Niederschlag wird filtriert und der unverbrauchte Rest Silbernitrat nach VOLHARD titriert. Die Methode ist nicht völlig genau, wie auch KÜHLING konstatiert hat. Jedoch sind die Abweichungen von dem nach dem KJELDAHLschen Verfahren bestimmten Cyanamidgehalt nicht so grofs, dafs die Methode in Anbetracht des unreinen Ausgangsmateriales völlig zu verwerfen ist. Besonders empfehlenswert ist die Methode wegen ihrer Einfachheit bei den Versuchen, bei welchen es sich nur darum handelt, ob Calciumcyanamid überhaupt gebildet wurde oder nicht. Im folgenden sind zunächst die Versuche, die mit Rohcarbid ohne Zusatz ausgeführt sind mit-

---

[1] *Gazz. chim. ital.* 35 II, 228 und *Chem. Centrbl.* 1905 II, 1053.

geteilt, dann folgen die Versuche, bei denen Carbid mit Calciumchloridzusätzen unter verschiedenen Bedingungen azotiert wurde.

1.

Die Versuche mit Rohcarbid ohne Zusatz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| Nr. des Versuchs | Bedingung der Trocknung | Temp. in ° | Dauer in Stunden | N nach Kjeldahl in % | $CaCN_2$ aus dem N in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | N mit $H_2SO_4$ getrock. | 700 | 2 | 0.60 | 1.71 |
| 2 | „ | 800 | 2 | 1.39 | 3.97 |
| 3 | „ | 900 | 2 | 2.90 | 8.29 |
| 4 | „ | 1000 | 2 | 7.39 | 21.11 |
| 5 | „ | 900 | 1 | 2.03 | 5.80 |
| 6 | „ | 900 | 4 | 3.21 | 9.17 |
| 7 | N mit Wasser gesättigt | 700 | 2 | 0.56 | 1.60 |
| 8 | „ | 800 | 2 | 1.01 | 2.89 |
| 9 | „ | 900 | 2 | 2.55 | 7.29 |
| 10 | „ | 1000 | 2 | 4.44 | 12.69 |

Aufser den hier angeführten Versuchen ist noch eine gröfsere Anzahl zur Kontrolle derselben ausgeführt. Hierbei zeigte sich, dafs die Werte gut übereinstimmten. Auch die Versuche, bei welchen der Stickstoff mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, sind nicht mitgeteilt, da sich keine wesentlichen Unterschiede von denen, bei welchen die Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt wurde, herausgestellt haben. Man ersieht aus der Tabelle, dafs bei sämtlichen Versuchen die Stickstoffaufnahme eine geringe ist. Mit steigender Temperatur nimmt das Rohcarbid jedoch stetig einen gröfseren Prozentsatz Stickstoff auf; irgendeine Unstetigkeit macht sich aber in der Ausbeute nicht bemerkbar, wie wir dies in den Werten der Tabelle 2 sehen werden.

Bei den Versuchen, bei denen die Dauer der Erhitzung eine verschiedene war, zeigt sich mit wachsender Einwirkungszeit auch eine verstärkte Stickstoffaufnahme. Durch trockenen Stickstoff wurden bessere Resultate erzielt als bei Anwendung von feuchtem. Die geringere Ausbeute bei letzteren Versuchen rührt jedenfalls von der zersetzenden Wirkung des Wassers auf das Calciumcarbid her, wodurch der Gehalt an Carbid verringert wird und der des Kalks

steigt; gröfsere Mengen Kalk, als im technischen Carbid vorhanden sind, steigern aber die Calciumcyanamidausbeute nicht, wie dies von Bredig gezeigt worden ist.

Bei 700° sind nur 0.6 % Stickstoff gebunden, man ist jedenfalls ziemlich an der unteren Grenze der Stickstoffaufnahme angelangt, in Anbetracht dessen, dafs Handelscarbid stets einige Zehntel Prozent gebundenen Stickstoff enthält. Dies wurde durch Analyse des verwandten Carbids bestätigt.

2.

Die Ozotierungsversuche, bei welchen mit Zusätzen gearbeitet wurde, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.[1]

| Nr. des Vers. | Art der Gemisches | Dauer in Stunden | Temp. in ° | N nach Kjeldahl in % | $CaCN_2$ aus N in % |
|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 62 Tle. $CaC_2$ + 18.7 Tle. $CaCl_2$[2] | 2 | 700 | 2.80 | 8.00 |
| 12 | „ | 2 | 760 | 3.01 | 8.60 |
| 13 | „ | 2 | 800 | 13.05 | 37.29 |
| 14 | „ | 1 | 800 | 9.43 | 26.94 |
| 15 | „ | 4 | 800 | 14.34 | 40.97 |
| 16 | „ | 2 | 900 | 17.23 | 49.23 |
| 17 | „ | 2 | 1000 | 18.01 | 51.45 |
| 18 | 62 Tle. $CaC_2$ + 16 Tle. $CaCl_2$ + 2.7 Tle. $CaF_2$ | 2 | 600 | 0.70 | 2.00 |
| 19 | „ | 2 | 700 | 3.80 | 10.86 |
| 20 | 62 Tle. $CaC_2$ + 15 Tle. $CaCl_2$ + 2.5 Tle. $CaF_2$ + 1.2 Tle. $CaJ_2$ | 2 | 600 | 1.14 | 3.26 |

Ebenso wie die Versuche der Tabelle 1 sind auch die hier angeführten Versuche zum Teil durch Kontrollversuche bestätigt worden. Man sieht aus den Werten der Tabelle 2, dafs die Stickstoffaufnahme durch Zusätze von Chlorcalcium stark erhöht wird. Ferner findet sowohl eine Steigerung der Stickstoffaufnahme mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur, als mit längerer Dauer der Einwirkung statt.

Aus den vorliegenden Versuchen ist nun zu ersehen, dafs die gesteigerte Stickstoffaufnahme mit der Verflüssigung des Zusatzes im

[1] Der Stickstoff wurde bei der ganzen Versuchsreihe mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

[2] Nach Polzenius.

engen Zusammenhang steht, denn bis 760° ist die Stickstoffaufnahme beim Calciumchloridzusatz sehr gering, bei 800° jedoch in der Nähe des Schmelzpunktes von $CaCl_2$, der nach der neuen Bestimmung von RUFF und PLATO[1] bei 780° liegt, wird plötzlich die Stickstoffaufnahme eine ganz bedeutend stärkere und steigt von 800° wieder stetig an. Durch die graphische Darstellung der Fig. 1

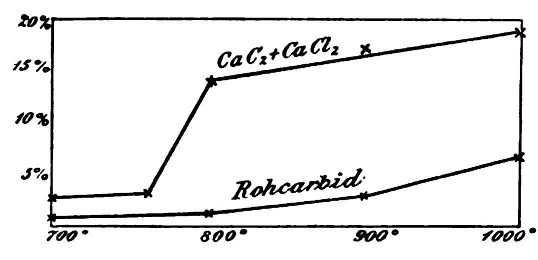



Fig. 1.

wird der vorliegende Vorgang gut illustriert. Zum Vergleich ist in der Figur die Kurve der Stickstoffaufnahme des Rohcarbids ohne Zusatz ebenfalls aufgenommen. Irgendwelche Unstätigkeit im Verlauf dieser Kurve macht sich hier nicht bemerkbar.

Bei den Versuchen 18—20 sind zwecks Erniedrigung des Schmelzpunktes von $CaCl_2$ diesem $CaF_2$ resp. $CaF_2 + CaJ_2$ beigemengt. Ein Gemisch von 100 Teilen $CaCl_2$ + 16.5 Teilen $CaF_2$ schmilzt nach RUFF und PLATO[2] bei 660° und ein solches von 100 Teilen $CaCl_2$ + 16.7 Teilen $CaF_4$ + 8 Teilen $CaJ_2$ bei 580°. Auch bei diesen Versuchen sieht man deutlich eine vermehrte Stickstoffaufnahme, die bei der niedriger schmelzenden Mischung am gröfsten ist, wenn sie auch wegen der bei der immerhin niedrigen Temperatur gering anzunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit nicht so ins Auge springend ist, wie bei den Versuchen unter 12 und 13.

Die Frage, ob der Zusatz von Calciumchlorid nur als Verflüssigungsmittel in dem Sinne dient, dafs das Carbid mit der Schmelze ein innigeres Gemenge bildet als bei Reaktionen zwischen festen Körpern allein, oder ob die Schmelze für das Fortschreiten der Reaktion störende Bestandteile — Kalk oder gebildetes Calciumcyanamid — fortlöst, oder ob endlich beim Schmelzen sich die Reaktion bedingende Zwischenkörper bilden, läfst sich auf Grund vorliegenden Untersuchungsmateriales nicht entscheiden, es sollen aber hierüber eingehende Versuche angestellt werden.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2357.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1902), 3612.

Bei der vorliegenden Untersuchung sind zum Teil von den von Bredig und Förster und Jacoby gefundenen Resultaten abweichende Ergebnisse gefunden worden. Es ist anzunehmen, daſs die Unterschiede bedingt werden durch den verschiedenen Gehalt der angewandten Carbide an Kalk und Feuchtigkeit.

## II.

Die Versuche, Calciumcyanamid aus ihren Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff direkt darzustellen, konnten wegen der zur Reaktion erforderlichen hohen Temperatur — in der Patentschrift sind 2000° angegeben — nicht mehr im Porzellanrohr ausgeführt werden. Es wurde ein Kohlerohr-Kurzschluſsofen verwandt, dessen Konstruktion eine ähnliche war, wie sie Rothmund[1] in seiner Arbeit über die Bildung von Calciumcarbid beschreibt. Das verwandte Rohr war 60 cm lang, der innere Durchmesser betrug 2 cm und die Wandstärke 3 mm. Das Rohr war umgeben von nicht zu fein gepulverter Holzkohle. Der Kontakt der Stromzuführung wurde durch je 2 Kohlebacken bewerkstelligt, die senkrecht zum Rohr 15 cm von den Rohrenden angebracht waren. Diese Kohlebacken bildeten zu gleicher Zeit den Abschluſs des Ofens nach zwei Seiten. Im übrigen wurde der Ofen durch feuerfeste Steine begrenzt. Sämtliche Versuche wurden mit Gleichstrom ausgeführt. Die angewandte Stromstärke betrug 175—240 Ampere, die Ofenspannung schwankte zwischen 9 und 13 Volt.

Ein Kohleschiffchen diente zur Aufnahme des Reaktionsgemisches. Dieses wurde aus reiner Lampenkohle hergestellt. Die Länge desselben betrug 6 cm und es faſste etwa 2 g des Kalk-Kohlegemisches. Bei den Versuchen wurde das Schiffchen stets mit gröſster Sorgfalt genau in die Mitte des Kohlerohres eingeschoben. Die Temperaturmessung wurde mit einem von der P. T. R. geeichten Wannerpyrometer, welches Herr Professor Tammann mir in sehr liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, ausgeführt. Gemessen wurde die Helligkeit des Kohleschiffchens. Durch Nernst und v. Wartenberg[2] sind neuerdirgs Messungen mit einem Wannerpyrometer ausgeführt. Aus den betreffenden Arbeiten geht hervor, daſs das Wannerpyrometer zu Messungen bei hohen Temperaturen als völlig einwandsfrei anzusehen ist.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 136.

[2] *Verhandlg. Deutsch. phys. Ges.* **8** (1906), 48; *Phys. Zeitschr.* **7** (1906), 380 und *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 513.

Bei den auszuführenden Versuchen war nur die Frage zu entscheiden, ob sich Calciumcyanamid direkt aus Kalk, Kohle und Stickstoff bildet oder ob die Reaktion erst dann einsetzt, nachdem sich aus Kalk und Kohle Calciumcarbid gebildet hatte. Es war also zu entscheiden, ob die zur Calciumcyanamidbildung aus Kalk und Kohle erforderliche untere Temperaturgrenze mit der unteren Temperaturgrenze der Carbidbildung zusammenfällt. Geschieht dies, so ist es sicher, dafs die Reaktion unter Bildung von Calciumcarbid als Zwischenkörper zustande kommt. Die Bildungstemperatur von Calciumcarbid mufs also vor allem bekannt sein. Das Calciumcarbidgleichgewicht ist nun von Rothmund[1] untersucht worden. Er fand, dafs die Reaktion

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

unter der Annahme eines Partialdruckes von $^1/_5$ Atmosphäre Kohlenoxyd oberhalb 1620° von links nach rechts verläuft, unterhalb dieser Temperatur jedoch im entgegengesetzten Sinne. Ferner ist von Rothmund festgestellt worden, dafs die Gleichgewichtstemperatur durch Verkleinerung des Kohlenoxydpartialdruckes, bewirkt durch Fortspülung des gebildeten Kohlenoxyds durch einen lebhaften Wasserstoffstrom, herabgesetzt wurde.

Andererseits ist aber von H. Moissan[2] gefunden worden, dafs sich aus Kalk und Kohle beim Schmelzpunkt des Platins, der nach Holborn und Wien[3] bei 1775° liegt, noch kein Carbid bildet. Da die Differenz der beiden Angaben über 150° beträgt, mufste, ehe die Bildungstemperatur des Calciumcyanamids festgestellt wurde, die Frage der Bildung von Calciumcarbid einer eingehenden Neubearbeitung unterworfen werden.

Diese Versuche gestalteten sich nun folgendermafsen. Kohle und Kalk wurden im Verhältnis 2:3 gemischt und im Kohleschiffchen ins Rohrinnere eingeführt. Der Stromkreis wurde nun geschlossen und man erzielte in etwa 10 Minuten eine Temperatur, die noch etwa 100° unterhalb der gewünschten Versuchstemperatur lag. Durch Regulieren des Widerstandes wurde jetzt langsam bis zur gewünschten Temperatur gesteigert, was wiederum etwa 10 Minuten in Anspruch nahm. Die Temperatur konnte in den meisten Fällen gut konstant gehalten werden, stieg sie jedoch durch irgend-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 136.
[2] *Compt. rend.* **138** (1904), 243.
[3] *Wiedem. Ann.* **56** (1895), 360.

einen Umstand höher als beabsichtigt, so wurde der Versuch natürlich verworfen. Nach dem Versuch, der gewöhnlich 15 Minuten dauerte, wurde das Schiffchen glühend herausgenommen und der Inhalt nach dem Erkalten auf Carbid geprüft. Mittels Wasser behandelt, zeigte eine lebhafte Acetylenentwickelung, sowie Geruch und Brennbarkeit das Vorhandensein des Carbids an. Wird das Schiffchen nicht heifs herausgenommen, so läuft man Gefahr, dafs das Carbid durch das im Rohr befindliche Kohlenoxydgas wieder zersetzt wird, wie dies in der Tat bei einigen Versuchen beobachtet wurde.

Bei den Temperaturmessungen mittels des Wannerpyrometers stellten sich keine gröfseren Schwierigkeiten ein, nur zeigten sich öfters geringe Mengen von weifsen Nebeln in den vorderen Teilen des Rohres, die natürlich bewirkten, dafs das Pyrometer eine zu niedrige Temperatur anzeigte. Bei zwei Vorversuchen wurde der Nebel fortgesogen und es zeigte sich, dafs die in Gegenwart der Nebel abgelesene Temperatur etwa um 20° zu niedrig war. Eine Korrektur der Resultate in diesem Sinne ist jedoch nicht vorgenommen. Das Pyrometer wurde vor jedem Versuch durch Einstellen auf eine Amylacetatlampe geeicht und nach den meisten Versuchen wurde geprüft, ob das Pyrometer noch denselben Wert angab wie vor dem Versuch. In der Tabelle 3 sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. Unter Dauer des Versuches ist die Zeit gemeint, innerhalb welcher der Ofen die gewünschte Versuchstemperatur hatte.

Tabelle 3.

| Nr. des Versuchs | Dauer in Minuten | Volt im Mittel | Ampère im Mittel | Temperatur in ° | Ergebnis |
|---|---|---|---|---|---|
| 21 | 15 | 10.5 | 235 | 1930 | Carbid |
| 22 | 15 | 10.0 | 220 | 1850 | „ |
| 23 | 15 | 10.0 | 175 | 1819 | „ |
| 24 | 15 | 9.8 | 175 | 1724 | kein Carbid |
| 25 | 15 | 10.5 | 210 | 1785 | „ |
| 26 | 15 | 10.5 | 220 | 1819 | Carbid |
| 27 | 25 | 10.0 | 210 | 1800 | kein Carbid |

Der letzte Versuch wurde so lange fortgesetzt, als es die Kapazität der vorher frisch aufgeladenen Batterie gestattete, um zu zeigen, dafs die Carbidbildung nicht etwa blofs wegen der verringerten Reaktionsgeschwindigkeit ausblieb. Die Temperatur, oberhalb der eine

merkliche Carbidbildung eintritt, liegt also zwischen 1800° und 1819°. Eine weitere Eingrenzung war wegen der Schwierigkeit, die Temperatur in so engen Grenzen konstant zu halten nicht möglich. Der Partialdruck des Kohlenoxyds berechnet sich aus dem Sauerstoffgehalt der Luft zu etwa $^1/_5$ Atmosphäre.

Im folgenden ist das hier vorliegende Gleichgewicht nach der von Nernst in seiner Arbeit „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen"[1] für heterogene Systeme entwickelte Näherungsformel berechnet worden. Die Formel lautet:

$$\log p = -\frac{Q}{4.571\,T} + 1.75 \log T + C.$$

In der Gleichung ist $p$ der Dissoziationsdruck, $Q$ die Dissoziationswärme bei konstantem Druck und Zimmertemperatur und $C$ die von Nernst berechnete chemische Konstante. Sie ist für Kohlenoxyd = 3.6. Nun ist die Wärmetönung der Calciumcarbidreaktion, wie dies von Rothmund nach Messungen Forcrands[2] angegeben wird:

$$CaC_2 + CO = CaO + 3C + 105\,350 \text{ cal.}$$

Setzt man $p$, wie oben angenommen, = $^1/_5$ Atmosphäre, so erhält man:

$$\log 0.2 = -\frac{105\,350}{4.571 \cdot T} + 1.75 \log T + 3.6\,.$$

Hieraus berechnet sich eine Temperatur von 1990°, während 1800—1819° gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist also als eine relativ gute zu bezeichnen in Anbetracht des Umstandes, dafs der Feststellung der Wärmetönung von Calciumcarbid, wegen des nicht chemisch reinen Carbids, sicherlich einige Prozent Fehler anhaften.

Nachdem nun die Bildungstemperatur von Calciumcarbid bei einem bestimmten Partialdruck festgestellt war, wurden die Versuche ausgeführt, die Bildungstemperatur von Calciumcyanamid aus Kalk, Kohle und Stickstoff festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemisch von 2 Teilen Kalk und 1 Teil Kohle im Kohleschiffchen in demselben Ofenmodell wie bei den vorhergehenden Carbid-

[1] Nachr. der k. Ges. der Wiss. zu Göttingen M. p. Kl. 1906, Heft 1.
[2] *Compt. rend.* 120 (1895), 682.

versuchen erhitzt. Der Stickstoff wurde auf dieselbe Weise gereinigt und getrocknet, wie bei den Versuchen im ersten Teil der Arbeit.

Der Temperaturabfall nach den Enden des Kohlerohres, welches 15 cm auf jeder Seite aus dem Ofen herausragte, war so grofs, dafs die Gasableitung mittels eines durchbohrten Gummistopfen, in welchem ein Glasrohr steckte, bewerkstelligt wurde. Auf der anderen Seite war ein kurzes weites Glasrohr über das Rohr geschoben. Ein über beide Rohre gestreifter, fest anliegender Gummischlauch bildete eine ausgezeichnete Dichtung. Auf der offenen Seite war an das Glasrohr eine geschliffene, dünne planparallele Glasscheibe aufgekittet, durch welche mittels des Wannerpyrometers die Temperaturmessungen vorgenommen wurden. Der Stickstoff wurde durch ein an das Glasrohr seitlich angeschmolzenes engeres Glasrohr eingeleitet. Da durch die vorgesetzte Glasscheibe die austretenden Strahlen geschwächt werden, so ist die beobachtete Temperatur geringer als die im Ofeninnern herrschende. Es wurden Versuche angestellt zur Feststellung dieser Differenz, indem mit und ohne Glasscheibe Beobachtungen schnell hintereinander ausgeführt wurden. Es zeigte sich dabei, dafs bei 1800° die Temperatur im Ofeninnern etwa um 20° höher war, als die mit der Scheibe beobachtete.

Die Resultate dieser Untersuchung sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Nr. des Versuchs | Dauer in Minuten | Volt im Mittel | Amp. im Mittel | Temp. in ° | Ergebnis |
|---|---|---|---|---|---|
| 28 | 15 | 9.5 | 220 | 1819 | Cyanamid + Carbid |
| 29 | 15 | 9.5 | 205 | 1710 | kein Cyanamid, kein Carbid |
| 30 | 15 | 11.5 | 200 | 1768 | Cyanamid + Carbid |
| 31 | 15 | 12.0 | 200 | 1753 | " |
| 32 | 15 | 12.5 | 180 | 1650 | kein Cyanamid, kein Carbid |
| 33 | 15 | 12.5 | 200 | 1738 | " |
| 34 | 30 | 12.5 | 195 | 1738 | " |

Der letzte Versuch wurde ebenso wie bei der vorigen Versuchsreihe längere Zeit fortgesetzt, um sicher zu sein, dafs das Ausbleiben der Cyanamidbildung nicht auf eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Die Temperatur, oberhalb welcher die Cyanamidbildung stattfindet, liegt zwischen 1738 und 1753°. Da diese um etwa 65° niedriger ist als die gefundene Car-

bidbildungstemperatur, so könnte es den Anschein erwecken, dafs die beiden Reaktionen in keinem Zusammenhang ständen. Ebenso merkwürdig erscheint jedoch zunächst das bei der Reaktion unterhalb 1800° gebildete Calciumcarbid. Jedoch hat die Carbidbildung und damit auch die Calciumcyanamidbildung bei der niedrigeren Temperatur, als der in der vorigen Versuchsreihe bestimmten, in dem Umstande eine sehr einfache Erklärung, dafs der Partialdruck des Kohlenoxyds hier ein wesentlich geringerer ist als bei den Carbidversuchen, da durch den übergeleiteten Stickstoff das gebildete Kohlenoxyd stets fortgespült wird. Das aus dem Rohr austretende Gas ist in einem Falle analysiert worden, der gefundene Gehalt an Kohlenoxyd betrug ca. 10 %. Dies entspricht also einem Kohlenoxydpartialdruck von $^1/_{10}$ Atmosphäre, dieser ist also nur halb so grofs als bei den Carbidversuchen. Man sieht also, dafs die Temperaturerniedrigung bei der Carbidbildung bei den vorliegenden Versuchsbedingungen hat eintreten müssen.

Setzt man den Wert für den gefundenen Partialdruck $p = 0.1$ in die obige Nernstsche Formel ein, so erhält man:

$$\log 0.1 = -\frac{105350}{4.571\,T} + 1.75 \log T + 3.6\,.$$

Es ergibt sich eine Temperatur von 1930°. Die Temperaturerniedrigung durch den kleineren Kohlenoxydpartialdruck beträgt also 60°, während durch das Experiment ca. 65° gefunden wurden.

Nachdem die Temperaturerniedrigung bei der Calciumcarbidbildung eine einfache Erklärung gefunden hat, folgt aus den Resultaten in Tabelle 4, dafs Calciumcyanamid sich nicht direkt aus den Komponenten Kalk, Kohle und Stickstoff bildet, sondern dafs die Reaktion eintritt, nachdem sich Calciumcarbid gebildet hat, denn die Reaktionsprodukte enthalten entweder Calciumcarbid und Calciumcyanamid oder aber weder Carbid noch Cyanamid.

Es sind noch Versuche angestellt über den umgekehrten Verlauf der Reaktion, indem Kohlenoxydgas über Calciumcyanamid geleitet wurde. Die Resultate sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

| Nr. des Versuchs | Dauer in Minuten | Volt im Mittel | Amp. im Mittel | Temp. in ° | Ergebnis |
|---|---|---|---|---|---|
| 35 | 10 | 12.5 | 200 | 1753 | $CaCN_2$ zum gröfsten Teil zersetzt, $CaC_2$ in grofser Menge gebildet |
| 36 | 10 | 12.5 | 180 | 1710 | |
| 37 | 10 | 12.0 | 220 | 1650 | |

Das Reaktionsprodukt, das heifs aus dem Ofen herausgenommen wurde, bildete bei allen drei Versuchen eine in sich zusammengeflossene kompakte Masse. Diese wurde gepulvert und mit Wasser begossen, wobei sich stürmisch Acetylen entwickelte. Nach Verlauf von 12 Stunden wurde im Filtrat Calciumcyanamid nach der Perottischen Methode bestimmt. Es zeigte sich, dafs etwa 75% des Calciumcyanamids zersetzt waren. Wie aus der Tabelle folgt, ging die Zersetzung sowohl unterhalb, als auch oberhalb der Bildungstemperatur von Calciumcyanamid nach den im vorigen Abschnitte innegehaltenen Versuchsbedingungen vor sich. Dafs das Carbid durch Kohlenoxyd nicht in Kalk und Kohle zersetzt wurde, läfst sich wohl nur dadurch erklären, dafs dasselbe in dem kompakten Zustande durch Kohlenoxyd nicht zu schnell zerstört werden konnte. Nach folgenden Reaktionen könnte man sich die Zersetzung des Calciumcyanamids durck Kohlenoxyd verlaufen denken:

1. $CaCN_2 + CO = CaO + 2C + N_2$.
2. $2CaCN_2 + CO = CaC_2 + CaO + C + N_4$.

Gegen die erste Reaktion spricht der Umstand, dafs Carbid im Reaktionsprodukte gefunden wurde; dieses kann sich aber bei der niederen Temperatur, besonders in Anwesenheit von Kohlenoxyd nicht bilden. Die zweite Reaktion erklärt die Anwesenheit des Carbids im Reaktionsprodukt, jedoch fehlen für die Annahme der Richtigkeit der Reaktion die experimentellen Unterlagen, es soll aber in nächster Zeit die Reaktion einer näheren Prüfung unterworfen werden.

*Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1907.

# Über normale Kaliumdoppelchromate.

Von

Max Gröger.

Bei der Fällung von Manganochloridlösung mit einem grofsen Überschufs sehr konzentrierter Kaliumchromatlösung wurde zuerst[1] die Beobachtung gemacht, dafs ein zunächst ausfallendes basisches Chromat in Berührung mit der Mutterlauge in ein normales Kaliumdoppelchromat übergeht, später wurde dieselbe Erscheinung bei der Fällung der Salze von Kobalt[2] und Nickel[3] beobachtet. Danach schien es lohnend, zu versuchen, ob auf gleiche Art auch von anderen Metallen normale Doppelchromate sich gewinnen lassen.

Für diese Versuche wurde eine bei Zimmertemperatur fast gesättigte Kaliumchromatlösung verwendet. Die Fällung erfolgte stets in der Art, dafs 50 ccm dieser Lösung mit 10 ccm der Metallsalzlösung (von der im folgenden angegebenen Konzentration) in einem Stöpselfläschchen unter Umschwenken vermischt und gleich darauf nach Verschliefsen des Fläschchens durch den eingeschliffenen Glasstopfen auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt wurden. Niederschlag und Mutterlauge blieben dann bei Zimmertemperatur so lange miteinander in Berührung, bis bei der täglich wiederholten mikroskopischen Prüfung eine Änderung im Aussehen des Niederschlages nicht mehr zu bemerken war. Erschien der Niederschlag einheitlich, so wurde er vor der Pumpe auf gehärtetem Filter abgesaugt und dann, ohne ihn auszuwaschen, durch Aufstreichen auf eine Platte von porösem Ton von der anhaftenden Mutterlauge tunlichst befreit und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Der lufttrockene Niederschlag (im

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 459.
[2] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 200.
[3] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 352.

folgendem als Rohniederschlag bezeichnet) sowohl, als auch die filtrierten Mutterlaugen wurden analysiert. Aus dem Gehalt des Rohniederschlages an Kaliumchlorid, bzw. -nitrat oder -acetat konnte die Zusammensetzung des von anhängender Mutterlauge frei gedachten Niederschlages (im folgenden als Reinniederschlag bezeichnet) berechnet werden.

### 1. Kaliumbariumchromat.

Wurde aus kaltgesättigter Bariumchloridlösung in der eben beschriebenen Art gefällt. Gleich nach dem Vermischen der Lösungen entstand ein dicker Brei, der aber bald gleichförmig und dünnflüssig wurde. Der Niederschlag bestand aus äufserst kleinen, im durchfallenden Licht des Mikroskopes blafsgelb erscheinenden losen Körnchen. Er erlitt auch bei längerer Berührung mit der Mutterlauge — eine rein gelbe Lösung, die nur $K_2CrO_4$ und KCl enthielt — keine Änderung. Nach einer Woche wurde er in der schon angeführten Art abgesondert und analysiert. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | BaO : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | KCl |
| BaO | 30.97 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.234 | 2.236 | 0.020 |
| $K_2O$ | 23.50 | In der Mutterlauge | 0 | 0.061 | 0.061 | 0.020 |
| $CrO_3$ | 45.19 | Im Reinniederschlag | 1 | 1.173 | 2.175 | 0 |
| KCl | 0.30 | | | | | |

Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht also der Formel: $BaCrO_4 + 1.174\ K_2CrO_4$. Es dürfte nicht unberechtigt sein anzunehmen, dafs die Verbindung $BaK_2(CrO_4)_2$ die Hauptmenge des Niederschlages ausmacht und dafs der gefundene Überschufs an Kaliumchromat (0.174 Mol.) von dieser durch Adsorption festgehalten wird.

Der lufttrockene Niederschlag hat eine hellgelbe Färbung. Durch Wasser wird er zersetzt, Kaliumchromat geht in Lösung, Bariumchromat bleibt als unlöslicher Rückstand. Beim Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser dauert es aber sehr lange bis die Filtrate farblos ablaufen, woraus ersichtlich ist, dafs das Kaliumchromat dem Bariumchromat nicht etwa nur mechanisch beigemengt, sondern daran gebunden ist.

### 2. Kaliumstrontiumchromat.

Zur Fällung wurde eine vierfachäquivalentnormale Lösung von Strontiumchlorid benutzt. Der anfangs klumpige, bald aber

körnig gewordene, gelbe Niederschlag, erwies sich bei mikroskopischer Prüfung als homogen, er bestand aus hellgelben poligonalen Krystallkörnern von viel gröfseren Dimensionen als die der eben beschriebenen Bariumverbindung. Bei wochenlanger Berührung mit der Mutterlauge blieb sein Aussehen unverändert. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | SrO : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | KCl |
| SrO | 24.43 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.096 | 2.095 | 0.051 |
| $K_2O$ | 24.35 | In der Mutterlauge | 0 | 0.068 | 0.068 | 0.051 |
| $CrO_3$ | 49.45 | Im Reinniederschlag | 1 | 1.028 | 2.027 | 0 |
| KCl | 0.89 | | | | | |

Der Niederschlag besteht somit aus der Verbindung $SrK_2(CrO_4)_2$. Die kleine Menge Kaliumchromat (0.028 Mol.), welche die Analyse mehr ergibt, hält der Niederschlag vermutlich wieder durch Adsorption zurück. Die adsorbierte Menge ist, der verschiedenen Korngröfse entsprechend, bei diesem Doppelchromat des Strontiums weit geringer als bei dem des Bariums.

Das Kaliumstrontiumchromat bildet in lufttrockenem Zustande ein gelbes Pulver. Bei wiederholter Behandlung mit Wasser geht zuerst vorwiegend Kaliumchromat, dann daneben auch Strontiumchromat und zum Schlufs nur dieses in Lösung.

### 3. Kaliumcalciumchromat.

Vierfachäquivalentnormale Calciumchloridlösung gab beim Vermischen mit der Kaliumchromatlösung keinen Niederschlag. Die klare Lösung auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Krystallisation eingedampft, gab beim Erkalten hellgelbe dünne Krystallnadeln. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CaO : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | KCl : | $H_2O$ |
| CaO | 14.71 | Im Rohniederschlag | 1 | 0.978 | 1.977 | 0.005 | 1.930 |
| $K_2O$ | 24.18 | In der Mutterlauge | 0.001 | 0.014 | 0.015 | 0.005 | 0 |
| $CrO_3$ | 51.88 | Im Reinniederschlag | 0.999 | 0.964 | 1.962 | 0 | 1.930 |
| KCl | 0.11 | | | | | | |
| $H_2O$ (a. d. Diff.) | 9.12 | | | | | | |

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Verbindung $CaK_2(CrO_4)_2 \cdot 2H_2O$, man ersieht aus ihnen zugleich, dafs die Abtrennung der Mutterlauge durch die Tonplatte bei diesem grobkrystallinischen Niederschlag viel vollständiger gelingt als bei den früher beschriebenen feinkörnigen, und dafs eine Adsorption von Kaliumchromat nicht stattfindet.

Dieses Doppelsalz ist schon bekannt, es wurde von SCHWEITZER[1] durch Einwirkung von Kalk auf Kaliumdichromat erhalten. Dafs die Formel, die SCHWEITZER dafür gibt, eine Molekel Krystallwasser zu wenig enthält, hat bereits RAMMELSBERG[2] nachgewiesen.

In kaltem Wasser ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich, kaltgesättigte Kaliumchromatlösung löst nur wenig davon auf.

### 4. Kaliummagnesiumchromat.

Wurde aus vierfachnormaler Magnesiumchloridlösung in derselben Art dargestellt wie das Calciumsalz, es bildet hellgelbe prismatische Krystalle. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $MgO$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KCl$ : | $H_2O$ |
| $MgO$ | 10.63 | | | | | | |
| $K_2O$ | 25.52 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.028 | 2.027 | 0.026 | 2.084 |
| $CrO_3$ | 53.45 | In der Mutterlauge | 0.002 | 0.057 | 0.058 | 0.026 | 0 |
| $KCl$ | 0.51 | Im Reinniederschlag | 0.998 | 0.971 | 1.969 | 0 | 2.084 |
| $H_2O$ (a. d. Diff.) | 9.89 | | | | | | |

Auch dieses Salz $MgK_2(CrO_4)_2.2H_2O$ ist bereits bekannt, es wurde zuerst von ANTHON[3] durch Einwirkung von Magnesiumcarbonat auf Kaliumdichromat gewonnen. In kaltem Wasser ist es leicht und unzersetzt löslich, auch kaltgesättigte Kaliumchromatlösung löst merkliche Mengen davon auf.

### 5. Kaliumzinkchromat.

Der in oben angegebener Art aus vierfachäquivalentnormaler Zinkchloridlösung erhaltene schöne gelbe Niederschlag zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung gleich nach der Fällung neben vielen sehr kleinen Körnchen einzelne Krystalle von Kaliumbichromat (an ihrer charakteristischen Form und Farbe leicht erkenntlich). Einen Tag danach waren diese verschwunden, die Menge der Körnchen hatte stark abgenommen und an ihre Stelle waren grofse durchsichtige hellgelbe prismatische Krystalle getreten. Die Umwandlung der Körnchen in Prismen hielt noch einige Tage an, kam aber dann anscheinend zum Stillstand. Dafs dabei ein basisches Chromat in ein normales überging, war aus dem Farbenumschlag der Mutterlauge von Orange in Gelb zu entnehmen. Zwei

[1] *Journ. prakt. Chem.* **39**, 261.
[2] *Pogg. Ann.* **94**, 517.
[3] GRAHAM-OTTO, Lehrbuch, 5. Aufl., III, S. 756.

Wochen nach der Fällung wurde die Analyse vorgenommen, sie ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ZnO : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | KCl : | $H_2O$ |
| ZnO | 20.75 | Im Rohniederschlag | 1 | 0.937 | 1.887 | 0.010 | 1.883 |
| $K_2O$ | 22.51 | In der Mutterlauge | 0 | 0.021 | 0.023 | 0.010 | 0 |
| $CrO_3$ | 48.13 | Im Reinniederschlag | 1 | 0.916 | 1.864 | 0 | 1.883 |
| KCl | 0.19 | | | | | | |
| $H_2O$ (a. d. Diff.) | 8.42 | | | | | | |

Die Analyse bestätigt den mikroskopischen Befund: es liegt ein Gemenge zweier Salze vor. Die in überwiegender Menge vorhandenen, hellgelben, grofsen, prismatischen Krystalle bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus einer dem Kaliummagnesiumchromat analogen Zinkverbindung $ZnK_2(CrO_4)_2.2H_2O$, die kleinen Körnchen aus basischem Kaliumzinkchromat.

Ein zweiter Versuch, bei welchem Niederschlag und Mutterlauge drei Monate miteinander in Berührung blieben, zeigte, dafs auch nach dieser langen Zeit die Umwandlung des zuerst ausfallenden basischen Chromats in das normale Doppelsalz nicht vollständig war. Vermutlich ist hierzu eine höhere Chromsäurekonzentration der Mutterlauge erforderlich. Viel langsamer noch und viel unvollständiger erfolgte die Umwandlung bei Anwendung verdünnterer Lösungen.

Das Kaliumzinkchromat ist, lufttrocken geworden, ein lebhaft gelbes Pulver. Beim Glühen hinterläfst es einen Rückstand, aus welchem durch Wasser das gesamte Kalium als Monochromat ausgezogen werden kann, violettbraunes Zinkchromit bleibt dabei ungelöst zurück. Durch Wasser wird es zersetzt. Wird es mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen bis die Filtrate endlich farblos ablaufen, so bleibt das basische Zinkchromat $Zn_4(OH)_6CrO_4$ als unlöslicher Rückstand.

### 6. Kaliumcadmiumchromat.

Der kanariengelbe Niederschlag, der aus vierfachäquivalentnormaler Cadmiumchloridlösung gefällt worden war, erwies sich bei der mikroskopischen Prüfung als homogen, er bestand aus hellgelben durchsichtigen, ziemlich grofsen Krystallkörnern. Sein Aussehen blieb in zweiwöchentlicher Berührung mit der Mutterlauge unverändert. Die nach dieser Zeit vorgenommene Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CdO$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KCl$ : | $H_2O$ |
| $CdO$ | 26.96 | | | | | | |
| $K_2O$ | 21.53 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.087 | 2.060 | 0.050 | 1.966 |
| $CrO_3$ | 43.29 | In der Mutterlauge | 0 | 0.096 | 0.096 | 0.050 | 0 |
| KCl | 0.78 | Im Reinniederschlag | 1 | 0.991 | 1.964 | 0 | 1.966 |
| $H_2O$ (a. d. Diff.) | 7.40 | | | | | | |

Diese Zahlen entsprechen der Formel $CdK_2(CrO_4)_2 . 2H_2O$. Durch Wasser wird auch dieses Salz unter Abscheidung basischer Cadmiumchromate zersetzt.

### 7. Kaliumsilberchromat.

Zur Fällung wurde eine vierfachäquivalentnormale Lösung von Silbernitrat verwendet. Gleich nach dem Vermischen mit der Kaliumchromatlösung entstand ein hellroter dicker Brei, bald aber sonderte sich dieser in einen schön roten Niederschlag und eine reingelbe Mutterlauge. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs der Niederschlag aus kleinen eckigen, im durchfallenden Lichte des Mikroskopes granatrot erscheinenden Körnchen, anscheinend unvollkommen entwickelten Kriställchen, bestand. Nach Verlauf einer Woche wurde, nachdem eine Änderung dieses Zustandes nicht festgestellt werden konnte, die Analyse ausgeführt. Diese ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Ag_2O$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KNO_3$ |
| $Ag_2O$ | 54.09 | | | | | |
| $K_2O$ | 10.37 | Im Rohniederschlag | 1 | 0.471 | 1.477 | 0.036 |
| $CrO_3$ | 34.50 | In der Mutterlauge | 0 | 0.089 | 0.089 | 0.036 |
| $KNO_3$ | 0.84 | Im Reinniederschlag | 1 | 0.382 | 1.388 | 0 |

Die Zahlen ensprechen der Formel: $Ag_2CrO_4 + 0.38\ K_2CrO_4$.

Der Versuch wurde noch einmal wiederholt mit der Abänderung, dafs der Niederschlag in einer Porzellanreibschale mit dem Pistill unter der Mutterlauge zerrieben und dann im verschlossenen Fläschchen drei Wochen lang unter häufigem Durchschütteln mit dieser in Berührung gelassen wurde. Die Analyse ergab dann:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Ag_2O$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KNO_3$ |
| $Ag_2O$ | 52.97 | | | | | |
| $K_2O$ | 11.11 | Im Rohniederschlag | 1 | 0.516 | 1.512 | 0.040 |
| $CrO_3$ | 34.61 | In der Mutterlauge | 0 | 0.101 | 0.101 | 0.040 |
| $KNO_3$ | 0.93 | Im Reinniederschlag | 1 | 0.415 | 1.411 | 0 |

Dies Ergebnis entspricht der Formel: $Ag_2CrO_4 + 0.41\ K_2CrO_4$.

Es ist zweifelhaft, ob der so dargestellte Niederschlag als eine wahre chemische Verbindung betrachtet werden darf. Die unge-

wöhnliche Formel $5Ag_2CrO_4.2K_2CrO_4$, welche man dieser beilegen müfste, macht es vielmehr wahrscheinlich, dafs er aus Mischkrystallen von Kalium- und Silberchromat besteht. Dafür spricht auch die Leichtigkeit, mit welcher ihm, im Gegensatz zu den früher beschriebenen Doppelsalzen, durch Wasser das Kaliumchromat vollständig entzogen werden kann. In Berührung mit Wasser geht die lebhaft rote Farbe des Niederschlages in die dunkelrotbraune des reinen Silberchromats über. Beobachtet man den Vorgang bei durchfallendem Lichte unter dem Mikroskop, so sieht man die ursprünglich granatroten durchsichtigen Körner, mit Wasser in Berührung kommend, augenblicklich schwarz und undurchsichtig werden.

### 8. Kaliummercurochromat.

Zur Fällung wurde Mercuronitrat verwendet. Um eine möglichst salpetersäurearme Lösung davon zu erhalten wurde das frischbereitete getrocknete Salz fein zerrieben und mit dem doppelten Gewicht Wasser im Stöpselfläschchen andauernd durchgeschüttelt. Die entstandene Lösung wurde von ungelöstem basischen Mercuronitrat abfiltriert und in die Kaliumchromatlösung fliefsen gelassen. Es entstand zunächst ein brauner flockiger Niederschlag. Schon nach kurzer Zeit aber bemerkte man die Bildung goldgelber glänzender Flitter und nach einigen Stunden war die ganze Menge des Niederschlages in diese übergegangen. Dem freien Auge erschienen sie wie blättrige Kryställchen, die mikroskopische Prüfung indessen liefs nur gelbe, von einer körnigen Trübung durchsetzte durchsichtige Häutchen erkennen. Nach zwei Wochen wurde der Niederschlag, da keine Veränderung mehr eintrat, von der Mutterlauge getrennt. Der noch feuchte Niederschlag auf dem Filter hatte ein Aussehen wie Musivgold, er trocknete auf der Tonplatte zu bräunlichgelben Häuten ein. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Hg_2O$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KNO_3$ |
| $Hg_2O$ | 51.91 | | | | | |
| $K_2O$ | 16.63 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.439 | 2.402 | 0.074 |
| $CrO_3$ | 30.00 | In der Mutterlauge | 0 | 0.293 | 0.300 | 0.074 |
| $KNO_3$ | 0.93 | Im Reinniederschlag | 1 | 1.146 | 2.102 | 0 |

Daraus ergibt sich für dieses Doppelsalz die Formel $Hg_2K_2(CrO_4)_2$, wieder unter der Annahme, dafs ein kleiner Teil des Kaliumchromats (0.12 Mol.) durch Adsorption gebunden ist.

Durch Wasser wird das Salz unter allmählicher Abscheidung

eines rotbraunen Niederschlages von basischem Mercurochromat zersetzt.

Erhitzt man es bis zum Schmelzen, so zersetzt es sich unter Entwickelung von Quecksilberdampf und Sauerstoff, ein Gemenge von Kaliumbichromat und Kaliumchromat zurücklassend. Nach heftigem Glühen enthält der Rückstand auch Chromoxyd. Könnte man das reine Doppelsalz isolieren, so dürfte nach der Gleichung:

$$Hg_2K_2(CrO_4)_2 = Hg_2 + O + K_2Cr_2O_7$$

bei schwachem Glühen nur Kaliumdichromat als Rückstand bleiben.

### 9. Kaliumbleichromat.

Zur Fällung wurde eine kaltgesättigte Lösung von Bleiacetat verwendet. Beim Vermischen mit der Kaliumchromatlösung entstand ein reingelber voluminöser, wie die mikroskopische Prüfung zeigte, amorpher Niederschlag, der auch in langer Berührung mit der Mutterlauge unverändert blieb. Die Analyse ergab:

| | Prozente | | Molekularverhältnis | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $PbO$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $KC_2H_3O_2$ |
| $PbO$ | 35.26 | | | | | |
| $K_2O$ | 23.23 | Im Rohniederschlag | 1 | 1.562 | 2.564 | 0.071 |
| $CrO_3$ | 40.49 | In der Mutterlauge | 0 | 0.285 | 0.285 | 0.071 |
| $KC_2H_3O_2$ | 1.10 | Im Reinniederschlag | 1 | 1.277 | 2.279 | 0 |

Macht man abermals die Annahme, dafs ein Teil des Kaliumchromats (0.278 Mol.) nur durch Adsorption gebunden ist, so entspricht dies Ergebnis der Formel $PbK_2(CrO_4)_2$.

Lufttrocken hat der Niederschlag eine mattgelbe Färbung mit einem schwachen Stich ins Orange. Bei wiederholtem Ausziehen mit kaltem Wasser wird seine Farbe kaum verändert, es geht dabei Kaliumchromat, anfangs rasch, später langsamer, in Lösung.

Beim Erhitzen im Porzellantiegel über der Bunsenflamme schmilzt der Niederschlag. Die Schmelze erstarrt zu einer reingelben Masse. Wird diese gepulvert und mit Wasser ausgelaugt, so bleibt gelbes Bleichromat als Rückstand.

Ganz anders als Bleiacetat verhält sich Bleinitrat bei der Fällung mit Kaliumchromat. Eine kaltgesättigte Lösung von Bleinitrat gab dabei zunächst einen dicken gelben Brei, der sich aber bald in einen mattgelben voluminösen Niederschlag und eine orangegelbe Mutterlauge schied. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs der Niederschlag nicht einheitlich war, neben blafsbräunlich-

gelben amorphen Massen waren zahlreiche Krystalle von Kaliumbichromat wahrzunehmen. Die Zahl der Krystalle nahm im Laufe mehrerer Wochen allmählich ab. Als eine weitere Verminderung nicht mehr festgestellt werden konnte wurde dem Reaktionsgemisch unter beständigem Schütteln tropfenweise so lange Wasser zugesetzt, bis die Krystalle in Lösung gegangen waren. Der ungelöst gebliebene amorphe Niederschlag wurde dann von der Mutterlauge getrennt und der Analyse unterzogen. Diese ergab:

| | Prozente |
|---|---|
| $PbO$ | 56.90 |
| $K_2O$ | 11.98 |
| $CrO_3$ | 19.23 |
| $N_2O_5$ | 9.77 |
| $H_2O$ (a. d. Diff.) | 2.12 |

| | Molekularverhältnis | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $PbO$ : | $K_2O$ : | $CrO_3$ : | $N_2O_5$ : | $H_2O$ |
| Im Rohniederschlag | 1 | 0.497 | 0.752 | 0.354 | 0.461 |
| In der Mutterlauge | 0 | 5.232 | 5.154 | 0.354 | 0 |

Daraus ist ersichtlich, dafs nicht nur die Mutterlauge, sondern auch der Niederschlag selbst ein Nitrat enthält, eine Berechnung der Zusammensetzung des Reinniederschlages in der bisher geübten Weise also nicht möglich ist.

Wird der Niederschlag durch Dekantation mit kaltem Wasser ausgewaschen, so erhält man zuerst tief-, später blafsgelbe, zuletzt farblose Dekantate. Erstere enthalten neben Kaliumnitrat Kaliumchromat, letztere Bleinitrat. Der Niederschlag färbt sich bei dieser Behandlung immer dunkler orange, indem er in basisches Bleichromat übergeht.

Beim Glühen gibt der Niederschlag Stickstoffperoxyd ab. Erhitzt man ihn bis zu beginnender Schmelzung und laugt den erkalteten Rückstand mit Wasser aus, so bleibt Chromrot $Pb_2OCrO_4$ zurück, während Kaliumchromat und -nitrat in Lösung gehen.

Der Niederschlag besteht also offenbar aus einem Gemenge der oben beschriebenen Verbindung $PbK_2(CrO_4)_2$ mit basischem Bleinitrat $Pb_2(OH)_2(NO_3)_2$.

Die bisjetzt mit Erfolg benutzte Methode zur Gewinnung normaler Doppelchromate: „Ausfällung der Metallsalzlösungen mit grofsen Überschüssen höchstkonzentrierter Kaliumchromatlösung" hat bei Anwendung auf die Lösungen von:

$$FeCl_2,\ CuCl_2,\ HgCl_2,\ Hg(NO_3)_2,\ AlCl_3,\ FeCl_3,\ Bi(NO_3)_3$$

versagt, es entstanden dabei neben Kaliumdichromat nur basische Chromate der betreffenden Metalle. Jedoch konnte die Tendenz, Kaliumchromat zu binden, auch bei diesen daran erkannt werden,

dafs sie, selbst aus verdünnteren Lösungen gefällt, wobei ein mechanischer Einschlufs von Kaliumdichromatkryställchen ausgeschlossen ist, mehr Kalium enthalten als der ihnen anhaftenden Mutterlauge entspricht.

---

Die bei der Ausführung der Beleganalysen angewandten Bestimmungsmethoden waren in Kürze folgende:

Chromsäure. Bei allen Doppelsalzen mit Ausnahme der Bleiverbindung war die direkte jodometrische Bestimmung ausführbar. Die Probe wurde in sehr verdünnter Salzsäure gelöst (wobei natürlich Silber- und Mercurosalz die unlöslichen Chloride ausschieden), überschüssiges Jodkalium zugesetzt und das freigewordene Jod mit n/10-$Na_2S_2O_3$ titriert.

Die Bleiverbindung wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, Blei durch Schwefelwasserstoff als Sulfid, im Filtrat davon Chrom durch Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als $Cr_2O_3$ gewogen.

Barium. Das Chromat wurde durch Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol reduziert und aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung $BaSO_4$ ausgefällt und zur Wägung gebracht.

Strontium. Die Lösung der Probe in verdünnter Salzsäure wurde mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt. Nach eintägigem Stehen wurde der Niederschlag mit ammoniumkarbonathaltigem Wasser durch Dekantation ausgewaschen, dann abfiltriert, getrocknet, vom Filter genommen, schwach geglüht und samt Filterasche gewogen. Er enthielt neben $SrCO_3$ (wie unvermeidlich) ein wenig $SrCrO_4$, dessen Menge jodometrisch bestimmt wurde.

Calcium. Wurde aus der wässerigen Lösung der Probe in derselben Art als Karbonat gefällt und als CaO gewogen.

Magnesium. Wurde aus der wässerigen Lösung direkt als $Mg(NH_4)PO_4$ gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Zink und Cadmium. Wurden nach derselben Methode bestimmt, die schon früher bei der Untersuchung der basischen Chromate dieser Metalle zur Anwendung kam.[1]

Silber. Das durch Zersetzung der feinzerriebenen Probe mit verdünnter Salzsäure erhaltene AgCl wurde gewogen.

Quecksilber. Das durch Digestion der Probe mit einem geringen Überschufs verdünnter Natriumchloridlösung erhaltene $Hg_2Cl_2$

---

[1] *Monatshefte f. Chemie* 25 (1904), 520.

ırde auf dem Goochtiegel gesammelt, mit Wasser gewaschen, trocknet und gewogen.

Blei. Die Probe wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salpeterıre und Alkohol in Lösung gebracht, durch einen grofsen Überıufs von Schwefelsäure $PbSO_4$ ausgefällt, auf dem Goochtiegel sammelt, erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit absolutem kohol ausgewaschen, getrocknet, schwach geglüht und gewogen.

Kalium. Wurde nach Reduktion der Chromate durch Salzıre und Alkohol von Chrom und dem Begleitmetall nach den gemein gebräuchlichen Methoden getrennt und als $K_2SO_4$ der ägung zugeführt.

Das Verhältnis: $KCl : K_2O : CrO_3$ in den Mutterlaugen ergab h aus dem Verbrauch an $n/10$-$Na_2S_2O_3$ bei der jodometrischen stimmung der Gesamtchromsäure, an $n/10$-NaOH zur Neutraliion etwa vorhandenen Bichromats und an $n/10$-$AgNO_3$ bei der lumetrischen Chlorbestimmung nach der MOHRschen Methode. Zur rechnung der Menge des $KNO_3$ mufste aufserdem noch das wicht des Trockenrückstandes ermittelt werden. $KC_2H_3O_2$ endh konnte aus dem Trockenrückstand durch absoluten Alkohol sgezogen und als $K_2SO_4$ zur Wägung gebracht werden.

Genau so wurden in den durch Auslaugung der Niederschläge t wenig Wasser erhaltenen Lösungen die an ihnen infolge der teingetrockneten Mutterlauge haftenden kleinen Mengen von KCl, er $KNO_3$, oder $KC_2H_3O_2$ bestimmt.

*Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1907.

# Sulfate der Zirkonerde.

2. Mitteilung.[1]

Von

O. Hauser.

Mit 2 Figuren im Text.

## III. Über die Löslichkeit von Zirkonsulfat in Schwefelsäure-Wassergemischen und die Existenzbedingungen von saurem Zirkonsulfat.

§ 25. Im Anschlufs an die Untersuchung des Verhaltens von Zirkonsulfat gegen Wasser drängte sich unmittelbar die Frage nach dem Einflufs eines Zusatzes von überschüssiger Schwefelsäure zu wässerigen Lösungen dieses Salzes auf. Das Studium dieses Einflusses in weiterem Umfang mufste gleichzeitig die event. Existenzbedingungen saurer Sulfate der Zirkonerde erbringen. Zweckdienliche Versuche in dieser Richtung sind bisher noch nicht beschrieben worden. In der mehrfach zitierten Abhandlung von Berzelius findet sich die Bemerkung, dafs Zirkonsulfattetrahydrat aus mit überschüssiger Schwefelsäure versetzten Lösungen leichter krystallisiere als aus reinem Wasser, dafs ein saures Sulfat aber nicht existiere. Die späteren Autoren wie Herrmann, Paykull, Mats Weibull haben das bestätigt. Auch nach H. Rose soll $Zr(SO_4)_2$ aus Schwefelsäure unverändert krystallisieren. Das ist nun nicht richtig. Die Zirkonerde bildet ein aufserordentlich schön krystallisierendes saures Sulfat, das allerdings seiner ziemlich engen Existenzgrenzen sowie der sehr geringen Bildungsgeschwindigkeit wegen, leicht übersehen werden konnte. Bei der Untersuchung der Löslichkeit von Zirkonsulfattetrahydrat in Schwefelsäure, zeigt es sich zunächst, dafs, wie zu erwarten, die Löslichkeit mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration rasch abnimmt, plötzlich aber merklich

[1] Fortsetzung aus Bd. 45, 185.

wieder ansteigt, um zum Schlufs auf einen sehr kleinen Betrag herunterzugehen. Diese Erscheinung machte das Auftreten einer neuen festen Phase wahrscheinlich, die denn auch in dem neuen sauren Salze nach längerem Bemühen gefunden wurde.

§ 26. Die einzelnen Löslichkeitsbestimmungen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt. Für die meisten Versuche wurde wieder eine mittlere Temperatur bevorzugt, weil alsdann die Einstellung des Gleichgewichtes erheblich rascher erfolgt; und zwar in unmittelbarer Fortsetzung der Versuchsreihen I und II die Temperatur von 39.5°. Aus dem Vergleich mit den in Tabelle 6 verzeichneten, bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen kann man übrigens entnehmen, dafs der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit so gering ist, dafs man die bei mittleren Temperaturen gewonnen Resultate ohne wesentlichen Fehler auf gewöhnliche Temperatur übertragen kann.

Tabelle 4.

Löslichkeit von Zirkonsulfattetrahydrat in verdünnten Schwefelsäuren bis zum $SO_3$-Gehalt von 50 %. Isotherme bei 39.5°.
Bodenkörper bei allen Versuchen nach erreichtem Gleichgewicht $Zr(SO_4)_2.4H_2O$.

| Nr. des Versuchs | Zeitdauer des Versuchs | in 100 g Lösg. enthalten g | | auf 1000 Mol $H_2O$ komm. Mol | | Art der Bereitung der Lösung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $ZrO_2$ | $SO_3$ | $ZrO_2$ | $SO_3$ | |
| 44 | 5 Tage | 19.5 | 25.46 | 52.06 | 104.1 | $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ in reinem Wasser |
| 45 | " | 19.3 | 25.6 | 52.5 | 106.0 | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.005 |
| 46 | " | 19.6 | 25.99 | 52.7 | 107.5 | " " " s = 1.008 |
| 47 | 6 " | 19.3 | 26.5 | 52.1 | 109.0 | " " " s = 1.010 |
| 48 | " | 18.8 | 27.0 | 50.0 | 112.8 | $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ mit $H_2SO_4$, s = 1.021 |
| 49 | " | 18.15 | 27.6 | 49.1 | 112.9 | " " " s = 1.032 |
| 50 | " | 17.3 | 25.3 | 44.35 | 99.86 | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.040] |
| 51 | " | 16.2 | 29.1 | 43.4 | 120.0 | konz. Lösg. v. $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$ konz. versetzt |
| 52 | " | 9.6 | 32.3 | 24.2 | 125.1 | " |
| 53 | " | 5.3 | 34.7 | 13.0 | 130.0 | " |
| 54 | " | 3.51 | 36.01 | 8.5 | 134.0 | " |
| 55 | " | 1.03 | 38.2 | 2.5 | 142.0 | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.291 |
| 56 | " | 0.46 | 39.8 | 1.12 | 150.0 | " " " s = 1.370 |
| 57 | " | 0.31 | 42.0 | 0.80 | 164.0 | konz. Lösg. v. $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$ konz. versetzt |
| 58 | " | 0.33 | 42.1 | 0.84 | 175.6 | " |
| 59 | " | 0.30 | — | — | — | " |
| 60 | " | 0.29 | — | — | — | " |
| 61 | " | 0.27 | — | — | — | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.435 |
| 62 | " | 0.14 | 46.80 | 0.38 | 198 | " " " s = 1.475 |
| 63 | " | 0.13 | 47.1 | 0.36 | 201 | konz. Lösg. v. $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$ konz. versetzt |

In Lösungen mit einem Gehalt bis zu 61 % $SO_3$ ist Zirkonsulfattetrahydrat stets Bodenkörper und die Lösungsgleichgewichte sind gut definiert. Wie in Kolonne 5 der Tabelle 4 angegeben ist, wurde die Erreichung der Gleichgewichte auf sehr verschiedenen Wegen angestrebt. In einigen Fällen ging ich von konzentrierten Lösungen des Zirkonsulfatanhydrid aus, die nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure partiell gefällt wurden, oder aber es wurde Zirkonsulfatanhydrid oder Tetrahydrat mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Lösung vollzieht sich allerdings sehr langsam, aber die erhaltenen Werte stimmen jedoch, wie aus dem Diagramm 3 ersichtlich ist, befriedigend überein, mit Ausnahme des Versuchs 50, bei dem offenbar die Sättigung noch

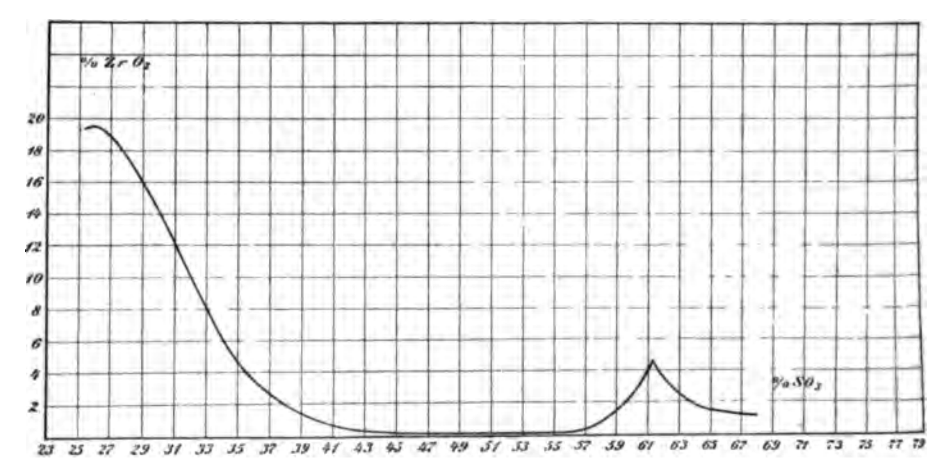


Fig. 3.

nicht erreicht war, obgleich es während der ganzen Versuchszeit nicht an Bodenkörper fehlte.

Im Diagramm 3 sind die Werte der Kolonne 2 der obigen Tabelle eingetragen, die Gehalte an $SO_3$ als Abszissen, die an $ZrO_2$ als Ordinaten. Man entnimmt der Kurve ohne weiteres, dafs, ausgehend von konzentrierten Lösungen des Tetrahydrats in reinem Wasser, Versuch 44, der Gehalt der Lösungen an Zirkonerde mit zunehmender Menge an überschüssiger Schwefelsäure zunächst in einem, wenn auch kurzem Intervall schwach ansteigt um dann erst langsam und weiterhin aufserordentlich rasch zu fallen. Schon in Schwefelsäure von mittlerer Konzentration von 35—40 % $SO_3$-Gehalt ist also Zirkonsulfattetrahydrat nur mehr sehr wenig löslich und in $H_2SO_4$ von ca. 45—55 % $SO_3$ so gut wie unlöslich. Untersucht

man die Löslichkeit des Zirkonsulfattetrahydrats in Schwefelsäuren von einem Gehalt von mehr als 57 %, so bemerkt man wieder ein rasches Ansteigen derselben. Bodenkörper bleibt dabei nach den Ergebnissen der mikroskopischen und analytischen Untersuchung das Tetrahydrat.

§ 27. Versetzt man aber sehr konzentrierte Lösungen von $Zr(SO_4)_2$ mit soviel konzentrierter Schwefelsäure, dafs die Gesamtkonzentration an $SO_3$ mehr als 61.4 % beträgt, so bemerkt man nach mehrtägigem Stehen der bis dahin völlig klaren Flüssigkeit die Ausscheidung von sehr schönen Krystallnadeln des monoklinen Systems, die häufig eine Gröfse von $1^1/_2$ cm und mehr erlangen und von dem ziemlich schlecht krystallisierten Tetrahydrat sehr leicht zu unterscheiden sind. Sie besitzen die Zusammensetzung $Zr(SO_4)_2 . H_2SO_4 . 3H_2O$. Da die direkte Umwandlung des Tetrahydrats in dieses Salz nur sehr langsam vor sich zu gehen scheint, habe ich mich zur Feststellung der Lösungsgleichgewichte und des Umwandlungspunktes $Zr(SO_4)_2 . 4H_2O \longrightarrow Zr(SO_4)_2H_2SO_4 . 3H_2O$ ausschliefslich des Weges der Ausfällung bedient. Die betreffenden Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

(S. Tabelle 5, S. 200.)

Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs Zirkonsulfatanhydrid mit Wasser nach den in Kolonne 2 angegebenen Mengenverhältnissen aufgelöst und mit einem roh abgemessenen Volumen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.84 versetzt wurde. Wird das Zirkonsulfat fein gepulvert angewandt, so vollzieht sich die Auflösung bei vorsichtigem Erhitzen sehr glatt. Nach dem Zusatz der Schwefelsäure wurde die Lösung im Thermostaten bei 39.5° ruhig stehen gelassen. In den Lösungen mit weniger als 60 % $SO_3$ pflegen sich dann schon nach 8—10 Stunden reichliche Krusten von $Zr(SO_4)_2 . 4H_2O$ abzuscheiden. Die Lösungen mit mehr als 61.4 % $SO_3$ und weniger als ca. 64 % bleiben dagegen längere Zeit völlig klar. Erst nach 4 Tagen beginnt bei diesen Lösungen die langsame Krystallisation des sauren Sulfats, um nach ca. 10—12 Tagen beendet zu sein. Etwas rascher verläuft die Krystallisation bei $SO_3$-Konzentrationen von 64—70 %, wo die Krystallisation meist schon 12 Stunden nach dem Ansetzen des Versuchs eintritt. Um wirkliche Gleichgewichte zu erhalten, wurde in allen Fällen die Versuchsdauer sehr grofs gewählt, und die gute Übereinstimmung der Versuche 72—80 beweist, dafs es sich tatsächlich um Gleichgewichte handelt

Tabelle 5.

Löslichkeit von $Zr(SO_4)_2$ in Schwefelsäuren mit mehr als 50 % $SO_3$ und das Existenzintervall von $Zr(SO_4)_2H_2SO_4.3H_2O$.
Isotherme bei 39.5°.

| Nr. des Versuchs | Herstellung der Lösung | In 100 g Lsg. befind. sich g | | Auf 1000 Mol $H_2O$ kommen Mol | | Zeitdauer des Versuchs |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $ZrO_2$ | $SO_3$ | $ZrO_2$ | $SO_3$ | |
| 64 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 30 ccm $H_2SO_4$ | 0.15 | 56.70 | 0.49 | 291.7 | 14 Tage |
| 65 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 15 ccm $H_2SO_4$ | 0.20 | 56.80 | 0.56 | 298.5 | 12 „ |
| 66 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 16 ccm $H_2SO_4$ | 0.27 | 57.10 | 0.92 | 295.3 | 6 „ |
| 67 | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.617, geschüttelt | 0.50 | 57.50 | 1.69 | 300.7 | 6 „ |
| 68 | $Zr(SO_4)_2$ mit $H_2SO_4$, s = 1.623, geschüttelt | 0.60 | 57.80 | 2.11 | 303.8 | 6 „ |
| 69 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 35 ccm $H_2SO_4$ | 2.00 | 59.5 | 7.47 | 329.4 | 10 „ |
| 70 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 38 ccm $H_2SO_4$ | 3.25 | 60.4 | 17.88 | 393.1 | 8 „ |
| 71 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 40 ccm $H_2SO_4$ | 4.40 | 61.4 | 18.79 | 403.9 | 8 „ |
| 72 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 9 g $H_2O$ gel. + 20 ccm $H_2SO_4$ | 4.55 | 61.5 | 19.61 | 407.6 | 27 „ |
| 73 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 8 g $H_2O$ gel. + 20 ccm $H_2SO_4$ | 3.25 | 62.5 | 13.87 | 409.9 | 20 „ |
| 74 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 42 ccm $H_2SO_4$ | 3.33 | 63.8 | 10.14 | 423.0 | 14 „ |
| 75 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 42 ccm $H_2SO_4$ | 3.35 | 63.8 | 10.16 | 423.0 | 25 „ |
| 76 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 8 g $H_2O$ gel. + 22 ccm $H_2SO_4$ | 1.80 | 64.2 | 7.73 | 423.6 | 9 „ |
| 77 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 8 g $H_2O$ gel. + 22.5 ccm $H_2SO_4$ | 1.60 | 64.6 | 6.76 | 426.0 | 27 „ |
| 78 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 47 ccm $H_2SO_4$ | 1.55 | 65.0 | 6.78 | 431.3 | 14 „ |
| 79 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 20 g $H_2O$ gel. + 50 ccm $H_2SO_4$ | 1.12 | 66.8 | 5.01 | 458.3 | 14 „ |
| 80 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 15 g $H_2O$ gel. + 60 ccm $H_2SO_4$ | 0.96 | 68.4 | 4.55 | 503.3 | 14 „ |
| 81 | 12 g $Zr(SO_4)_2$ in 15 g $H_2O$ gel. + 100 ccm $H_2SO_4$ | — | — | — | — | in 14 T. keine Abscheidung |
| 82 | $Zr(SO_4)_2$ mit konz. $H_2SO_4$ geschüttelt | 0.11 | 81.4 | | | 6 Tage |
| 83 | $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.3H_2O$ mit konz. $H_2SO_4$ gesch. | 0.10 | 81.6 | 0.79 | 996.7 | 6 „ |
| 84 | $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.3H_2O$ mit konz. $H_2SO_4$ gesch. | 0.10 | 81.5 | | | 30 „ |

Bei den Versuchen 64—71 inkl. war das neutrale Tetrahydrat-Bodenkörper, bei den Versuchen 72—80 das saure Trihydrat, bei den Versuchen 82—84 das saure Monohydrat.

(vgl. Diagramm IV). Da sowohl der Kurvenast, der bei $SO_3$ 56 bis 60 % das Wiederansteigen der Löslichkeit von $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ anzeigt, wie der von 61.5—68.4 % die Sättigung an saurem Sulfat darstellende, sehr steil gegen die Abszissenachse verlaufen, läſst sich der Umwandlungspunkt $Zr(SO_4)_2.4H_2O \longrightarrow Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.3H_2O$ mit genügender Sicherheit als für 39.5° bei 61.4 % $SO_3$ liegend, konstruieren, obgleich er wegen der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit nicht direkt beobachtet werden kann. Über Lösungen mit einem Prozentgehalt an $SO_3$ von mehr als 70 % vermochte ich

die Isotherme des Salzes $Zr(SO_4)_2.2H_2SO_4.3H_2O$ nicht zu verfolgen, weil alsdann die Krystallisationsgeschwindigkeit wieder so verringert ist, dafs übereinstimmende Resultate nicht erzielt werden konnten. In diesem Gebiet tritt übrigens als neue Phase das Salz $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.H_2O$ auf. Der Umwandlungspunkt des Trihydrats in das Monohydrat konnte nicht festgestellt werden. Das saure Zirkonsulfatmonohydrat bildet den stabilen Bodenkörper von Zirkonerde gegen konzentrierte Schwefelsäure.

§ 28. Es möge hier noch die Übersicht folgen über einige Versuche betreffend die Krystallisation von Tetrahydrat und saurem Trihydrat bei gewöhnlicher Temperatur. Auch hier wurden die Gleichgewichte durch Ausfällen der betreffenden Salze aus Zirkonsulfatlösungen mit wechselnden Mengen konzentrierter Schwefelsäure erreicht. Die Einstellung der Gleichgewichte nimmt sehr lange Zeit in Anspruch; bei dem neutralen Salz ca. 6—7 Tage. Bei dem Trihydrat, das auch bei gewöhnlicher Temperatur den Bodenkörper der Lösungen mit höherem $SO_3$-Gehalt bildet, mindestens 2 Wochen. Eine Ermittelung der Umwandlungspunkte wurde deshalb nicht versucht.

Tabelle 6.

**Löslichkeit von Zirkonsulfat in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen bei 22°.**

| Nr. des Versuchs | Herstellung der Lösung | Zeitdauer des Versuchs | In 100 g Lösg. befind. sich g | | Auf 1000 Mol $H_2O$ kommen Mol | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $ZrO_2$ | $SO_3$ | $ZrO_2$ | $SO_3$ |
| 85 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 15 ccm $H_2SO_4$ | 10 Tage | 0.10 | 56.1 | 0.33 | 287.7 |
| 86 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 15½ ccm $H_2SO_4$ | 10 „ | 0.13 | 56.5 | 0.44 | 293.1 |
| 87 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 16 ccm $H_2SO_4$ | 10 „ | 0.21 | 57.2 | 0.69 | 306.0 |
| 88 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 25 ccm $H_2SO_4$ | 20 „ | 0.80 | 66.4 | 3.56 | 455.5 |
| 89 | 6 g $Zr(SO_4)_2$ in 10 g $H_2O$ gel. + 27 ccm $H_2SO_4$ | 20 „ | 0.65 | 67.5 | 2.98 | 476.2 |
| 90 | 10 g $Zr(SO_4)_2$ in 13 g $H_2O$ gel. + 50 ccm $H_2SO_4$ | 20 „ | 0.60 | 68.1 | 2.86 | 489.1 |

In das Diagramm 4 sind diese Punkte eingezeichnet. Wie man daraus entnehmen kann, sind die Löslichkeitsunterschiede zwischen 22° und 40° nur unbedeutend. Bodenkörper war bei Versuch 85—87 (inkl.) $Zr(SO_4)_2.4H_2O$; bei Versuch 88—90 $Zr(SO_4)_2H_2SO_4.3H_2O$.

§ 29. Nach dem Vorhergehenden löst man zur Darstellung

des sauren Trihydrats 20 g Zirkonsulfat Anhydrid behutsam in 25 ccm Wasser auf, versetzt die klare Lösung sofort mit 100 ccm reiner Schwefelsäure spez. Gew. 1.84 und läſst die Mischung dann 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur ruhig und gegen Feuchtigkeit geschützt stehen. Während dieser Zeit scheiden sich die sehr

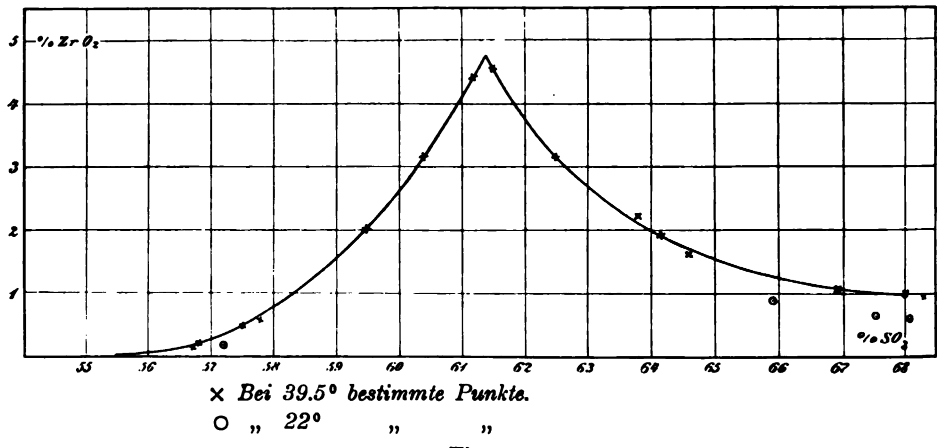



Fig. 4.

schön ausgebildeten Prismen des Salzes ab, die gewöhnlich zu Bündeln vereinigt sind. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Es zerflieſst sofort an der Luft und wandelt sich nach wenigen Minuten in feste Krusten des neutralen Tetrahydrats um, wie das ja nach den obigen Darlegungen ohne weiteres verständlich ist. Nach dem Abgieſsen der überstehenden Schwefelsäure werden die Krystalle deshalb mehrmals mit wasserfreier Salpetersäure dekantiert und auf dem Tonteller über frischgeglühtem Ätzkalk und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen führen durchweg auf die Formel:

$$Zr(SO_4)_2H_2SO_4.3H_2O.$$

Für die Bodenkörper von 6 verschiedenen Versuchen wurde gefunden:

| | $ZrO_2$ | $SO_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| I | 27.5 | 55.2 | 17.3 a. d. Diff. |
| II | 27.6 | — | — |
| III | 28.1 | 55.2 | 16.6 a. d. Diff. |
| IV | 28.4 | — | — |
| V | 27.7 | 55.3 | 17.0 a. d. Diff. |
| VI | 27.9 | 55.0 | 17.1 a. d. Diff. |
| statt ber. | 28.2 | 55.24 | 16.56 |

Diese Werte weichen von den obigen im wesentlichen nur, bezüglich des Wassergehaltes ab, was in der Hygroskopizität des Salzes leicht seine Erklärung findet. Leider war es nicht möglich eine direkte Bestimmung des Wassergehaltes auszuführen, da, auch bei vorsichtigem Erhitzen der Substanz auf die zur vollständigen Entfernung des Wassers erforderliche Temperatur, offenbar schon wägbare Mengen Schwefelsäure mit diesem entweichen. Die Dichte des Salzes ist bei 19° 2.020 (n. d. Schwebe M.). Läſst man das Salz an der Luft stehen, so wandelt es sich sehr rasch, wie schon erwähnt, in das neutrale Tetrahydrat um. 5 g des Salzes wurden während ca. 14 Stunden auf dem Tonteller an der Luft stehen gelassen, dann auf demselben zerrieben und mit absolutem Alkohol gewaschen. Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz enthielt:

45.5 % $SO_3$ gegen berechnet 45.2 %.

Durch konzentrierte Salpetersäure wird das Trihydrat nur sehr langsam zersetzt, so daſs man die Krystalle unbedenklich damit von der anhängenden Schwefelsäure befreien kann.

§ 30. Aus dem Trihydrat entsteht durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1.84 das Monohydrat $Zr(SO_4)_2.H_2SO_4.H_2O$. Schmilzt man nämlich das Trihydrat mit viel konzentrierter Schwefelsäure im Glasrohr ein und läſst einige Tage stehen, so bemerkt man, daſs die Krystalle zu einem fest zusammenbackenden Pulver zerfallen. Zwei derartige Präparate wurden, um event. der Einwirkung der Schwefelsäure entgangenes Trihydrat zu zersetzen, mit konzentrierter Schwefelsäure zerrieben und wieder mehrere Tage über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Die Analyse der mit konzentrierter Salpetersäure gewaschenen und über geglühtem Ätzkalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 30.0 | — | 30.7 % |
| $SO_3$ | 60.4 | 61.1 | statt ber. 62.4 |
| $H_2O$ (Diff.) | 9.6 | — | 9.06 |

Die Differenzen gegen die berechneten Werte finden ihre Erklärung in der auſserordentlich groſsen Hygroskopizität des Salzes und in der Schwierigkeit, es von der anhaftenden Schwefelsäure vollständig zu befreien.

§ 31. Das Verhalten des Monohydrats gegen Feuchtigkeit ist dasselbe wie das des Trihydrats, nur daſs es augenscheinlich noch hygroskopischer ist. Sein spez. Gew. ist ca. 2.05. Die beiden oben beschriebenen Hydrate schlieſsen sich ihrer Zusammensetzung nach

an das von BRAUNER[1] auf analogem Wege erhaltene und als Thorschwefelsäure beschriebene saure Thorsulfat $Th(SO_4)_2H_2SO_4$ an. BRAUNER beschreibt dort nur die Anhydridform seines Salzes, was nach dem zur Trocknung eingeschlagenen Wege selbstverständlich ist. Vermutlich entstehen aber wie beim Zirkon zunächst gleichfalls Hydrate, im übrigen bildet sich das saure Thorsulfat bei weitem leichter als das entsprechende Zirkonsalz. Im vorstehenden wurde eingehend nachgewiesen, dafs das Salz $Zr(SO_4)_2H_2SO_4.3H_2O$ nur in Berührung mit sehr starker Schwefelsäure von mindestens 62 % $SO_3$-Gehalt beständig ist. Demgegenüber mufs es als auffallend bezeichnet werden, dafs ROSENHEIM und FRANK[2] aus einer relativ schwach sauren Lösung ein Doppelsalz $Zr(KSO_4)_4$ erhalten haben.

## IV. Über das Verhalten konzentrierter Zirkonsulfatlösungen beim Kochen und die Existenzbedingungen des zweiten basischen Salzes $2ZrO_2.3SO_3.5H_2O$.

§ 32. Nachdem mit Sicherheit festgestellt war, dafs die hydrolytische Zersetzung des neutralen Zirkonsulfats in verdünnten Lösungen, welche bei mittleren Temperaturen zu dem basischen Salz $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ führt, bei Temperaturen über 64° unter den in Abschnitt III geschilderten eigentümlichen Begleitumständen verschwindet, mufste eine von keiner anderen Seite bestätigte Angabe von ROSE doppelt auffallen. Diese besagt nämlich (ROSE-FINKENER, Handb. I, S. 400), dafs stark verdünnte Zirkonsulfatlösungen beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Zirkonhydroxyd zersetzt werden sollten. Einige Vorversuche zeigten in der Tat, dafs stark verdünnte Lösungen von Zirkonsulfat sich bei längerem Kochen schwach trüben. Diese sonst überall übersehene Tatsache mufs ihres analytischen Interesses wegen (event. Verwechselungen mit $TiO_2$, $Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$) immerhin hervorgehoben werden.

§ 33. Bei der weiteren Verfolgung der Reaktion ergab sich nun eine noch bei weitem wichtigere Erscheinung. Beobachtet man den Siedepunkt konzentrierter Zirkonsulfatlösungen, so findet man, dafs derselbe während des Kochens langsam aber sehr beträchtlich fällt. Wie ich gefunden habe, ist das auf die Bildung eines zweiten, bisher unbekannten basischen Salzes von der Formel $2ZrO_2.3SO_3.5H_2O$ zurückzuführen, das sich aus sehr konzentrierten Lösungen in krystallisierter Form abscheiden läfst.

---

[1] BRAUNER, *Z. anorg. Chem.* 38, 333.

[2] ROSENHEIM u. FRANK, *Ber.* 38 (1905), 815; 40 (1907), 803.

Es ergibt sich daraus für das Verhalten wässeriger Zirkonsulfatlösungen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration das gewifs sehr bemerkenswerte Allgemeinbild:

Tabelle 7.

| Temperatur | Verdünnter Lösungen | Konzentrierte Lösungen |
|---|---|---|
| Bei gewöhnlicher und mittlerer Temperatur bis ca. 64° | Zersetzung in I. basisches Salz $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ Zersetzung nimmt graduell mit steigender Temperatur ab | Die Lösungen bleiben völlig klar, reagieren aber stark sauer, Bodenkörper ist $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ |
| Bei Temperaturen zwischen 64° und 100° | Lösungen bleiben klar, reagieren, sauer, und zeigen, auch nach dem Erkalten, veränderte analytische Eigenschaften | Wie oben, als Bodenkörper können niedrigere Hydrate auftreten |
| Bei 100° und höher | Hydrolyse unter Entstehung ein. flockigen Niederschlages ($ZrO_2.xH_2O$?) | Hydrolyse unter Entstehung von $2ZrO_2.3SO_3.5H_2O$ |

§ 34. Es erübrigt nun noch die Beschreibung der Versuche, die zur Auffindung des zweiten basischen Sulfats führten.

Versuch Nr. 91. 50 g Zirkonsulfatanhydrid wurden mit 60 g Wasser übergossen, und die unter vorsichtigem Erwärmen entstandene Lösung in einem Kochkolben mit engem Hals erhitzt. Die Temperatur der siedenden Lösung betrug bei ganz eintauchendem Faden 109 Grad. Nachdem das Sieden der Lösung kurze Zeit angehalten hatte, begann das Thermometer langsam zu sinken, während sich gleichzeitig ein krystallinischer weifser Niederschlag, der in seinem ganzen Habitus von dem neutralen Sulfathydrat abweicht, ausschied.

Nach ca. 25 Minuten fortgesetzten Kochens wurde die Lösung rasch vom Niederschlag abgesaugt und analysiert. Sie enthielt noch 17 % Zirkonerde statt der aus dem Anfangsgehalt sich berechnenden von 19.5 %. Der auf der Nutsche mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag entspricht nach dem Trocknen der Formel $2ZrO_2.3SO_3.5H_2O$.

Nach dem bisher beim Studium der Zirkonsulfatlösungen gemachten Erfahrungen konnte man erwarten, dafs bei einer längeren Versuchsdauer als sie im Versuch 91 angewandt worden war, die

Verhältnisse eine wesentliche Änderung erfahren würden. Um die Versuche länger ausdehnen zu können, wurde der Kochkolben seitlich tubuliert und mit einem Rückflusskühler versehen, während der durch einen Korkpfropfen fest verschlossene Hals ein ANSCHÜTZ-Thermometer trug.

Versuch 92 und 93. Es wurden je 10 g sorgfältig dargestelltes Zirkonsulfatanhydrid feingepulvert unter vorsichtigem Erwärmen in 10 g Wasser gelöst und die klaren Lösungen in der eben beschriebenen Vorrichtung am Rückflusskühler erhitzt. Die nachstehende Tabelle gibt eine genügende Übersicht über die eintretenden Änderungen.

Tabelle 8.

Zersetzung hoch konzentrierte Zirkonsulfatlösungen beim Kochen.

| Verflossene Zeit in Minuten — Unmittelbar nach d. Ansetzen d. Versuchs | | Temperatur des entweichenden Dampfes | | Zustand der Flüssigkeit | |
|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 92 | Vers. 93 | Vers. 92 | Vers. 93 | Versuch 92 | Versuch 93 |
| 5 | | 112.2° | | klar | |
| | 8 | | 112° | | klar |
| 11 | | 112.0° | | klar | |
| | 16 | | 109.5° | | schwachtrüb |
| 20 | | 110.8° | | schwachtrüb | |
| | 27 | | 107.0° | | schwachtrüb |
| 27 | | 108° | | beginnende Fällung | |
| | 33 | | 105.7° | | reichliche Trübung |
| 34 | | 105.8° | | starke Fällung | |
| | 46 | | 104.9° | | starker Niederschlag |
| 39 | | 103° | | Fällg. rasch zunehm. | |
| | 61 | | 103.6° | | |
| 65 | | 102.6° | | | |
| | 70 | | 103.1° | Zusammensetz. d. überstehenden Flüssigkeit bei Versuch 92: 18.4% $SO_3$ | Zusammensetz. d. überstehenden Flüssigkeit bei Versuch 93: 20.0% $SO_3$ |
| 85 | | 102.6° | | | |
| | 90 | | 103.0° | 12.2% $ZrO_2$ | 11.3% $ZrO_2$ |
| | | 102.6° | | | |
| | | | 103.0° | 69.4% $H_2O$ | 68.7% $H_2O$ |

Ein mit erheblich gröfseren Mengen angestellter Versuch führte zu genau denselben Resultaten. Versuch 94. 50 g Zirkonsulfat-Anhydrid in 60 g Wasser gelöst ergaben nach kurzem Kochen einen reichlichen Niederschlag. Der Siedepunkt blieb nach ca. 50 Minuten konstant auf 103°. Die überstehende Lösung hatte die Zusammensetzung:

$$12.8\,\%\ ZrO_2,$$
$$19.2\,\%\ SO_3,$$
$$69.0\,\%\ H_2O.$$

Das Thermometer befand sich bei diesen Versuchen mit dem ganzen Fadenstück stets vollkommen im Dampfraum. Zur Probenahme wurde die Lösung bei allen Versuchen mittels eines Heifswassertrichters in ein Wägeglas abgesaugt. Bei den hier vorliegenden geringen Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen durch diese Operationen nur sehr geringe Fehler. Bei mäfsig konzentrierten Zirkonsulfatlösungen findet eine Abscheidung des Salzes $2ZrO_2 . 3SO_3 . 5H_2O$ nicht statt. Ich habe deshalb einige Versuche angestellt, um die fragliche Konzentrationsgrenze näher zu bestimmen.

Tabelle 9.

| Nr. des Versuchs | Konzentration der Lösung | Zustand der Lösung nach 1 stündigem Kochen am Rückflufskühler |
|---|---|---|
| 95 | 5 g $Zr(SO_4)_2$ : 8 g $H_2O$ | sehr geringe Abscheidung von $2ZrO_2 . 3SO_3 . 5H_2O$ |
| 96 | 5 g $Zr(SO_4)_2$ : 15 g $H_2O$ | völlig klar |
| 97 | 2 g $Zr(SO_4)_2$ : 100 g $H_2O$ | „ |

§ 35. Es ist aufserordentlich merkwürdig und meines Wissens der einzige bisher beobachtete Fall, dafs hier die Hydrolyse eines Neutralzales nur gerade bei hoher Konzentration zur Abscheidung eines basischen Salzes führt. Im allgemeinen ist ja, wie bekannt, eine möglichst hohe Verdünnung für die Ausfällung basischer Salze günstig.

Die Analysen der Bodenkörper der Versuche 91—94 ergaben:

| Bodenkörper | 91 | | | 92 | | | 93 | | Ber. f. $2ZrO_2 . 3SO_3 . 5H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $ZrO_2$ | 42.2 | 42.5 | — | 42.7 | 42.5 | — | 43.1 | 42.8 | 42.64 | 42.7 |
| $SO_3$ | 43.1 | 42.9 | — | 41.77 | 42.0 | — | 41.1 | 41.4 | 41.7 | 41.7 |
| $H_2O$ | — | — | 14.5 | — | — | 15.7 | — | 15.8 | 15.66 | 15.6 |

Der Vergleich dieser drei Analysenreihen ergibt, dafs die Substanz der ersteren noch durch erhebliche Mengen neutralen Sulfathydrats verunreinigt war, was auch durch die optische Untersuchung bestätigt werden konnte. Aus der 2. Analysenreihe geht die Zusammensetzung des Körpers mit voller Sicherheit als $2ZrO_2 . 3SO_3 . 5H_2O$ hervor, wenn er einige Tage über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet worden ist. Diese Zusammensetzung läfst sich übrigens nach den Angaben des § 34 aus den Anfangs- und Endkonzentrationen der Lösung errechnen.

In Wasser ist dieses basische Sulfat etwas löslich und zwar mit schwach saurer Reaktion. Erst bei sehr langem Stehen mit Wasser tritt allmähliche Bildung von $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ auf, so dafs man es unbedenklich mit Wasser auf der Nutsche auswaschen kann, wenn man nur Sorge trägt, das Wasser durch energisches Absaugen rasch wieder zu entfernen. In Säuren löst es sich leicht auf. Der Geschmack des festen Salzes ist völlig neutral. Hierdurch unterscheidet es sich scharf von dem sehr sauer schmeckenden $Zr(SO_4)_2.4H_2O$. Mikroskopisch ist es von letzterem nur wenig unterschieden. Ammoniak und fixe Alkalien verwandeln das feste Salz nur unvollständig in Hydrat. Sein spezifisches Gewicht ist 2.834 bei 19°.

Durch Erhitzen auf 300° im trockenem Luftstrom erhält man aus dem Hydrat leicht das Anhydrid $2ZrO_2.3SO_3$.

Nach meinen Versuchen scheint sich dieses Anhydrid stets zu bilden, wenn neutrales Zirkonsulfat bei Gegenwart von Wasserdampf längere Zeit auf 200—300° erhitzt wird. Genauere Angaben über diesen Gegenstand behalte ich mir vor. Hier sei nur betont, dafs sich $2ZrO_2.3SO_3$ in jedem unvorsichtig erhitzten Zirkonsulfat findet, speziell in allen Handelspräparaten, die zu untersuchen ich Gelegenheit hatte, und dafs diesem Umstand erhebliche Versuchsfehler beim Operieren mit solchem Salz entspringen können.

## V. Über die Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Zirkonsulfatlösungen und das angebliche Salz $ZrO.SO_4$.

§ 36. Wie in der historischen Einleitung auseinandergesetzt worden ist, hat Berzelius die Bemerkung gemacht, dafs Zirkonhydroxyd sich in Zirkonsulfatlösungen auflöst; er glaubte diese Erscheinung so deuten zu müssen, dafs er die Bildung eines leicht löslichen basischen Sulfats $ZrOSO_4$ annahm und die späteren Bearbeiter wie z. B. Paykull, sowie auch die Lehrbuchliteratur sind ihm in dieser Annahme nahezu ausnahmslos gefolgt. Einige wollten sogar in diesem, wie wir sehen werden, sehr hypothetischen Salz eine Derivat der noch hypothetischeren Tetrahydroxylschwefelsäure sehen, und was ähnlicher Spekulationen mehr sind. Diesen Auffassungen gegenüber hoffe ich nun im folgenden beweisen zu können, dafs es sich bei dieser fraglichen Erscheinung überhaupt nicht um die Bildung einer einheitlichen Substanz handelt, sondern dafs den

Zirkonsulfatlösungen die Fähigkeit zukommt, Zirkonhydroxydhydrogel in den Hydrosolzustand überzuführen.[1]

An der Möglichkeit einer solchen Reaktion kann nicht gezweifelt werden. Bekanntlich hat schon GRAHAM gefunden, dafs Kieselsäurehydroxyd nur bei Gegenwart einer bestimmten Menge von Elektrolyten bestehen kann, und dafs es bei Entfernung dieser sofort koaguliert wird. JORDIS[2] hat diese Beobachtung neuerdings bestätigt und folgert aus seinen Versuchen geradezu, dafs kolloidale Lösungen in reinem elektrolytfreien Wasser überhaupt nicht existenzfähig seien, sondern sich nur bilden könnten bei Gegenwart bestimmter Elektrolyte, der „Solbildner". Obwohl diese Ansicht sicher zu weit geht, mufs doch als feststehend angenommen werden, dafs es gewisse Hydrosole und Elektrolyte gibt, die zueinander in einem solchen Verhältnis stehen, dafs erstere durch letztere nicht nur koaguliert werden, wie das sonst im allgemeinen geschieht, sondern dafs ihre Stabilität gerade durch deren Anwesenheit bedingt ist.[3] Die relative Menge der Elektrolyte, die zu diesem Ende nötig ist, kann natürlich von Fall zu Fall variieren. Gewöhnlich sind grofse Konzentrationen der Elektrolyte dem Zustandekommen der kolloidalen Lösung hinderlich. Erst bei sehr kleinen Konzentrationen treten ihre solbildenden Eigenschaften auf. In anderen Fällen, z. B. in dem vorliegenden, besitzen sie diese gerade bei mäfsigen und hohen Konzentrationen.

§ 37. BERZELIUS sättigte Zirkonsulfatlösungen mit Zirkonhydroxyd und fand, dafs ein Mol. $Zr(SO_4)_2$ annähernd ein Mol. Zirkonhydroxyd aufnähme. Wie sich aus seinen analytischen Daten berechnen läfst, war die aufgenommene Menge $ZrO_2$ um $4\,^0/_0$ weniger als dem Verhältnis von 1 Mol. $Zr(SO_4)_2$ zu 1 Mol. $Zr(OH)_4$ entspricht. Genauere Angaben über die Konzentration der benutzten Zirkonsulfatlösungen, Zustand des benutzten Zirkonhydroxydes, Temperatur bei der Auflösung finden sich in der Arbeit von BERZELIUS nicht, ebensowenig bei PAYKULL, der jene Angaben bestätigte. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben nun, dafs die aufgenommene relative Menge $ZrO_2$ in erster Linie abhängt von dem Zustand des Zirkonhydroxyds. In der Kälte frisch gefälltes,

---

[1] Ähnliche Anschauungen über diesen Gegenstand hat vor einiger Zeit auch R. RUER, *Z. anorg. Chem.* **46**, 456, entwickelt; die vorliegenden Versuche waren vor dem Erscheinen seiner Abhandlung abgeschlossen.

[2] JORDIS, *Z. f. Elektrochem.* **10**, 517.

[3] W. BILTZ, *Z. f. Elektrochem.* **10**, 937; vergl. auch ZSIGMONDY, Erkenntnis d. Coll. **1905**, 165. — BILTZ, *Ber.* **37** (1904), 1097.

feuchtes Zirkonhydroxyd wird in gröfserer Menge aufgenommen. Digeriert man konzentrierte Zirkonsulfatlösungen mit solchem Hydroxyd einige Tage in sorgfältig verschlossenen Gefäfsen bei 60°, so erhält man Lösungen, die ein Molekularverhältnis $ZrO_2$ zu $SO_3$ = 1.15 zu 1 zeigen. Dagegen wird Zirkonhydroxydhydrogel, das an der Luft oder besser über Schwefelsäure zu einem staubförmigen Pulver getrocknet ist, in viel geringerem Mafse aufgenommen. Schon aus dieser Tatsache ergibt sich die Unwahrscheinlichkeit der Annahme, dafs die Auflösuug des Hydroxyds in der Bildung eines Salzes mit bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen ihren Grund habe. Im übrigen nehmen sowohl konzentrierte als verdünnte Zirkonsulfatlösungen innerhalb weiter Temperaturgrenzen feuchtes Zirkonhydroxyd in einer Menge auf, die in grober Annäherung dem Verhältnis 1 $ZrO_2$ zu 1 $SO_3$ entspricht. Beim Eindampfen solcher Lösungen ist ein krystallisiertes Salz der Zusammensetzung $ZrOSO_4$ nicht zu erhalten. Mehrfache Versuche, bei denen an Zirkonhydroxyd gesättigte Lösungen bei 60° eingedampft wurden, führten stets zu Gallerten. Auch wenn man von Zirkonsulfat-Zirkonhydroxydlösungen mit geringerer Hydroxydkonzentration ausging blieben die Erscheinungen vollständig dieselben. Es fehlt also in dieser Hinsicht jedes Kriterium für die Einheitlichkeit der in Frage stehenden Substanzen.

Aus den Lösungen wird durch konzentrierte Lösung von Elektrolyten, z. B. Natriumsulfat, Ammonsulfat, Chlornatrium, die Zirkonerde als Hydrogel wieder ausgefällt. Da die Zirkonerde sehr zur Bildung von Absorptionsverbindungen neigt,[1] so wird aus der Lösung stets ein Teil der vorhandenen Elektrolyte niedergerissen. Ferner sind die Lösungen, auch wenn sie mehrmals sorgfältig filtriert werden, stets trübe und opalisierend. Eine optische Untersuchung des seitlich reflektierten Lichtes erübrigt sich aus diesem Grunde.

§ 38. Diese Tatsachen zusammengenommen lassen für sich schon keine Zweifel übrig, dafs wir es hier wirklich mit der kolloidalen Lösung von Zirkonhydroxyd in der Sulfatlösung und nicht mit einer solchen des einheitlichen Salzes $ZrOSO_4$ zu tun haben. Zur absoluten Gewifsheit wird diese Auffassung durch das Verhalten der Lösungen beim Stehen. Wie wir gesehen haben, ist es eine charakteristische Eigenschaft kalt oder unter kurzem Erhitzen bereiteter verdünnter Lösungen des neutralen Sulfats beim Stehen bei mittleren Temperaturen ein unlösliches basisches Sulfat zu bilden.

[1] Wie noch an anderer Stelle gezeigt werden soll.

Diese selben verdünnten Lösungen haben nun die Eigenschaft, erhebliche Mengen Zirkonhydroxyd schon bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur aufzulösen. Es ist nun von vornherein sehr unwahrscheinlich, dafs dies unter Bildung eines gelösten basischen Salzes geschehen soll. Aber keineswegs unmöglich, weil zugestanden werden mufs, dafs nach dem Gesetz der Reaktionsstufen sich zunächst ein labiles System $ZrO_2.SO_4.x\,H_2O$ und aus diesem erst das stabile $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ bilden könne. Dann aber müfsten wir beispielsweise für die Temperatur von 39.5° zu denselben Endgleichgewichten kommen, die in dem Diagramm I dieser Abhandlung graphisch dargestellt sind. Das ist nicht der Fall. In der Lösung bleiben viel gröfsere Mengen $ZrO_2$ als dem Verhältnis $H_2O$ zu $SO_3$ nach den früheren Versuchen entspricht. Das gelöste Zirkonhydroxyd nimmt also nicht an der Zersetzungsreaktion teil. Es kann sich mithin auch nicht in einem wirklichen Lösungszustand befinden, sondern ist nur kolloidal gelöst. Den Beweis liefern die folgenden Versuche. Diese wurden so angestellt, dafs Zirkonsulfatlösungen bekannter Konzentration entweder kalt oder nach kurzem Erhitzen mit Zirkonhydroxyd gesättigt und filtriert wurden. Die Lösungen setzten sämtlich nach einiger Zeit $4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ ab, das sich mikroskopisch ohne weiteres identifizieren liefs.

Tabelle 10.

Hydrolytische Zersetzung mit $Zr(OH)_4$ gesättigter Zirkonsulfatlösungen bei 39.5°.

| Nr. des Versuchs | Konzentration d. $Zr(SO_4)_2$-Lösg. | | Art der Bereitung | 100 g Lösg. enthalten g | | Auf 1000 Mol $H_2O$ kommen Mol | | Zeitdauer des Versuchs |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Zr(SO_4)_2$ | $H_2O$ | | $ZrO_2$ | $SO_3$ | $ZrO_2$ | $SO_3$ | |
| 137 | 3 | 25 | heifs gesättigt mit trockenem $Zr(OH)_4$ | 9.8 | 7.62 | 17.5 | 20.8 | 16 Tage |
| 138 | 3 | 25 | kalt gesättigt mit trockenem $Zr(OH)_4$ | 9.0 | 6.1 | 14.3 | 15.9 | 16 „ |
| 139 | 3 | 40 | kalt gesättigt mit feuchtem $Zr(OH)_4$ | 2.2 | 2.64 | 3.27 | 4.9 | 14 „ |
| 140 | 3 | 40 | heifs gesättigt mit feuchtem $Zr(OH)_4$ | 2.9 | 2.6 | 4.47 | 6.19 | 14 „ |

Nach den gelegentlich der Versuchsfolge I § 11 gemachten Erfahrungen mufsten in der Zeit von 14 Tagen die dort festgelegten Endgleichgewichte erreicht sein, wenn es sich um ein gelöstes basisches Salz handelte und der stattfindende Vorgang etwa der folgende wäre: $4\,ZrO.SO_4.x\,H_2O = 4\,ZrO_2.3\,SO_3.14H_2O + H_2SO_4$.

Statt dessen sehen wir, dafs die Lösungen der Versuchsreihe 10 nach 14tägiger Versuchsdauer weit mehr $ZrO_2$ enthalten, als ihnen ihrem $ZrO_2$-Gehalt nach zukommt. Das kann nur so gedeutet werden, wie es oben geschehen ist, das heifst, dafs das Zirkonhydroxyd nur in kolloidaler Lösung vorhanden ist. Man könnte nun einwenden, dafs auch das kolloidal gelöste Zirkonhydrat nach der Gleichung $4Zr(OH)_4 + H_2SO_4 + 9H_2O = 4ZrO_2.3SO_3.14H_2O$ durch die bei der Hydrolyse des Zirkonsulfats freiwerdende Schwefelsäure bis zur Erreichung der Gleichgewichte in das basische Sulfat übergeführt werden müfste. Wie ich jedoch früher festgestellt habe, wird Zirkonhydroxydhydrogel von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Erst von einer bestimmten, ziemlich beträchtlichen Konzentration an beginnt die Umwandlung in basisches Salz (vgl. § 14).

Damit ist die in Frage stehende Erscheinung wohl hinreichend erklärt. Im wesentlichen zu denselben Ergebnissen ist R. Ruer in seiner obenerwähnten Abhandlung gelangt. Nur nimmt er an, dafs das überschüssige Zirkonhydroxyd nicht als solches, sondern als kolloidale Zirkonschwefelsäure mit bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung gelöst sei. Er glaubt das daraus folgern zu dürfen, dafs nach einer anderen Methode hergestelltes Zirkonhydroxydhydrosol durch Ammonoxalat und Oxalsäure gefällt wird, während im vorliegenden Falle durch diese Reagenzien keine Ausflockung bewirkt wird. Jedoch kann der Übergang eines bestimmten Hydrosols in sein Hydrogel jeweils durch gewisse Ionen verhindert werden, ohne dafs man deshalb genötigt ist, das Bestehen einer stöchiometrisch definierten Verbindung dieser mit dem ersteren anzunehmen. Auf vorliegenden Fall angewendet: Durch $SO_4$-Ionen wird die ausflockende Wirkung der Oxalationen auf Zirkon hydroxydhydrosol verhindert; dafs das mittelst Salzsäure erhaltene Hydrogel reichlich Schwefelsäure enthält, erklärt sich leicht aus der grofsen Neigung des Zirkonhydroxydhydrogels Absorptionsverbindungen zu bilden. Übrigens sei bemerkt, dafs bei keinem der obigen Versuche Verbindungen von der Art der von Paykull (vgl. §. 3) beschriebenen erhalten werden konnten.

*Charlottenburg, Techn. Hochschule. Anorg. Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1907.

---



# Methode zur Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Titan.

Von

F. A. Gooch und H. D. Newton.[1]

Für analytische Zwecke wird eine Ferrisalzlösung am leichtesten und zweckmäfsigsten durch Zink zu Ferrosalz reduziert; wo viele Eisenbestimmungen auszuführen sind, gibt die Anwendung des zuerst von Jones[2] vorgeschlagenen und von Blair[3] in einfacher Form beschriebenen „Reduktors" mit grofser Schnelligkeit genaue Resultate. — Die Anwendung von Zink sowohl in einem Kolben wie im Reduktor ist jedoch ausgeschlossen, wenn neben Ferrisalz Titan vorhanden ist, da dies gleichzeitig mit dem Eisen reduziert und bei der Titration auch durch das Permanganat oxydiert wird. Bei Gegenwart von Titan ist es deswegen gebräuchlich, andere Reduktionsmethoden anzuwenden. Man benutzt in diesem Falle entweder Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff zur Reduktion des Eisens, da diese das Titan nicht verändern. Die Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs oder Schwefeldioxyds aus den Lösungen ohne Oxydation des Eisens ist jedoch umständlich und erfordert einige Zeit.

Die vorliegende Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, die gewöhnliche zweckmäfsige Reduktion der Eisensalze mit Zink auch in Gegenwart von Titan anwendbar zu machen. Für die Lösung dieser Aufgabe ist es offenbar nur notwendig, ein Reagens ausfindig zu machen, das Ferrosalze nicht beeinflufst, die bei der Reduktion mit Zink gebildeten Titanreduktionsprodukte jedoch wieder oxydiert und aufserdem auf Permanganat nicht ein-

[1] Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] The Chemical Analysis of Iron, Blair, 2. Aufl., S. 203.

[3] The Chemical Analysis of Iron, Blair, 6. Aufl., S. 94.

wirkt. Silber-, Kupfer- und Wismutverbindungen oxydieren die reduzierten Titansalze sehr leicht; die Anwendung von Silbersalzen ist jedoch deswegen ausgeschlossen, weil es ebenso wie Titan auch Eisen bis zu einem gewissen Grade oxydiert. Kuprisalze und reines Wismutoxyd scheinen jedoch ohne Einwirkung auf Ferrosalze zu sein.

Für diese Untersuchung wurde Ferrioxyd aus reinem Ferrooxalat hergestellt und in Ferrisulfat umgewandelt; hiervon stellten wir eine Lösung von geeigneter Konzentration dar, deren Gehalt wir durch Reduktion mit Zink in einem kleinen Kolben nach Blairs Vorschrift[1] und Titration mit Permanganat bestimmten. Eine Lösung von Titansulfat wurde hergestellt durch Digestion reiner Titansäure mit Schwefelsäure und Verdünnen der filtrierten Lösung auf ein bekanntes Volumen.

Bei vorläufigen Versuchen zeigte sich, dafs die Violettfärbung der Lösung mit den Titanreduktionsprodukten durch Zusatz von etwas Kupfersulfat und Erwärmen verschwand und dafs die Lösung nach dem Filtrieren dann durch einen Tropfen Permanganat rötlich gefärbt wurde. Es fand sich auch, dafs auf Zusatz von Kupferoxyd zur reduzierten Titanlösung beim Schütteln die Farbe verschwand.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Permanganattitration, die erhalten wurden als ein Gemisch von Ferri- und Titansulfat in kleinen Kolben mit Zink reduziert, sodann mit Kufersulfat oder Kupferoxyd behandelt und sodann vom reduzierten Kupfer und Kuprosalz durch Filtration befreit wurde.

Tabelle 1.

| Angew. $Fe_2O_3$ in g | Angew. $TiO_2$ in g | Gefunden $Fe_2O_3$ in g | Fehler in g | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|
| 0.1375 | 0.1 | 0.1378 | +0.0003 | mit $CuSO_4$ behandelt |
| 0.1375 | 0.1 | 0.1374 | −0.0001 | |
| 0.1375 | 0.1 | 0.1377 | +0.0002 | |
| 0.1375 | 0.1 | 0.1378 | +0.0003 | mit CuO behandelt |
| 0.1375 | 0.1 | 0.1378 | +0.0003 | |
| 0.1375 | 0.1 | 0.1382 | +0.0007 | |

[1] The Chemical Analysis of Iron, Blair, 6. Aufl., S. 225.

Demnach scheint es, dafs sowohl Kupfersulfat wie Kupferoxyd zur Oxydation des Titanreduktionsproduktes verwendet werden können, ohne dafs das Ferrosalz in der Lösung merklich beeinflufst wird.

Ähnliche Versuche, bei denen an Stelle von Kupferoxyd Wismutoxyd zur Verwendung kam, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zu einer gemessenen Menge von Ferrisulfat und Titansulfat, die sich in einem kleinen Kolben mit dem üblichen Ventil befanden, wurde Zink hinzugefügt, und die Reduktion in der üblichen Weise ausgeführt. Das Titansalz scheint hierbei katalytisch zu wirken, so, dafs die Reduktion leichter und mit geringerem Zinkverbrauch verläuft als in reinen Eisensalzlösungen. Nach Verschwinden des Zinks wurde die charakteristisch violett gefärbte Lösung abgekühlt, mit wenig Wismutoxyd sanft geschüttelt, vom überschüssigen Wismutoxyd und gefällten Wismut in einen Liter kaltes Wasser abfiltriert und mit Kaliumpermanganat titriert.

Tabelle 2.

| Ferrisulfat in ccm | $TiO_2$ in g | $KMnO_4$ in ccm | $Fe_2O_3$ Angew. | $Fe_2O_3$ Gefunden | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0.04 | 12.84 | 0.0993 | 0.0992 | −0.0001 |
| 10 | 0.06 | 12.85 | 0.0993 | 0.0993 | ±0.0000 |
| 10 | 0.08 | 12.90 | 0.0993 | 0.0997 | +0.0004 |
| 10 | 0.1 | 12.90 | 0.0993 | 0.0997 | +0.0004 |
| 10 | 0.1 | 12.89 | 0.0993 | 0.0996 | +0.0003 |
| 10 | 0.1 | 12.85 | 0.0993 | 0.0993 | ±0.0000 |
| 10 | 0.1 | 12.80 | 0.0993 | 0.0989 | −0.0004 |
| 10 | 0.1 | 12.90 | 0.0993 | 0.0997 | +0.0004 |
| 10 | 0.2 | 12.90 | 0.0993 | 0.0997 | +0.0004 |
| 10 | 0.2 | 12.89 | 0.0993 | 0.0996 | +0.0003 |
| 10 | 0.2 | 12.90 | 0.0993 | 0.0997 | +0.0004 |
| 20 | 0.1 | 25.70 | 0.1986 | 0.1986 | ±0.0000 |

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse enthalten, die erhalten wurden, als die Reduktion durch Hindurchlaufenlassen der Ferrisulfatlösung durch eine Säule von amalgamiertem Zink (20—30 Maschen), welches in der einfachen Form des von Blair[1] empfohlenen Reduktors angewendet wurde, erfolgte. Die vorgelegte Flasche wurde durch fliefsendes Wasser gekühlt, eine geringe Wismutoxydmenge hinzugesetzt, geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen, worauf die

[1] l. c.

Filtration mit Hilfe der Saugpumpe erfolgte. In der kalten sauerstofffreien Lösung ist die Gefahr, daſs das Ferrosulfat sich wieder oxydiert, nur gering, wie PETERS und MOODY[1] gezeigt haben.

Tabelle 3.

| Ferrisulfat in ccm | $TiO_2$ in g | $KMnO_4$ in ccm | $Fe_2O_3$ Angew. | $Fe_2O_3$ Gefunden | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 0.01 | 46.80 | 0.3943 | 0.3943 | ±0.0000 |
| 40 | 0.02 | 46.79 | 0.3943 | 0.3942 | −0.0001 |
| 40 | 0.04 | 46.80 | 0.3943 | 0.3943 | ±0.0000 |
| 40 | 0.06 | 46.83 | 0.3943 | 0.3946 | +0.0003 |
| 40 | 0.1 | 46.75 | 0.3943 | 0.3939 | −0.0004 |
| 40 | 0.1 | 46.82 | 0.3943 | 0.3945 | +0.0002 |
| 40 | 0.1 | 46.78 | 0.3943 | 0.3941 | −0.0002 |
| 40 | 0.1 | 46.80 | 0.3943 | 0.3943 | ±0.0000 |
| 40 | 0.1 | 46.75 | 0.3943 | 0.3939 | −0.0004 |
| 40 | 0.1 | 46.80 | 0.3943 | 0.3943 | ±0.0000 |
| 40 | 0.2 | 46.77 | 0.3943 | 0.3940 | −0.0003 |
| 40 | 0.2 | 46.81 | 0.3943 | 0.3944 | +0.0001 |
| 40 | 0.2 | 46.85 | 0.3943 | 0.3947 | +0.0004 |

Diese Ergebnisse zeigen klar, daſs die gewöhnliche Reduktion des Eisens mit Zink, im Kolben oder im Reduktor auch in Gegenwart von Titanverbindungen anwendbar bleibt, wenn man zur reduzierten Lösung Kupfer- oder besser Wismutoxyd hinzufügt, und vor der Titration mit Permanganat filtriert.

[1] *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) 12, 367.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1907.

# Über Berylliumacetate.

Von

HERMANN STEINMETZ.

Bei Einwirkung von Fettsäuren auf Berylliumoxyd, Hydroxyd oder basisches Berylliumcarbonat, entstehen nach URBAIN und LACOMBE Salze vom Typus $Be_4Ac_6O$.[1] Das am besten untersuchte Acetat wurde von den Entdeckern und PARSONS[2] als basisches Salz des zweiwertigen, von TANATAR[3] als solches des vierwertigen Berylliums aufgefafst. Doch entspricht das Verhalten der Verbindung nicht der Zusammensetzung eines basischen Salzes: es krystallisiert aus Eisessig, schmilzt und sublimiert ohne Zersetzung. Daher dürfte die kürzlich von B. GLASSMANN[4] aufgestellte Formel sehr treffend sein, da mit der Auffassung des fraglichen Acetates als normales Be-Salz einer anhydrischen Hexaorthoessigsäure jene Widersprüche verschwinden.

Da ich bei einer Untersuchung über organische Berylliumsalze zur Zeit der GLASSMANNschen Publikation eben auch mit dem Acetat beschäftigt war, so teile ich meine Versuche mit.

Als Ausgangsmaterial dienten Phenakit und Berylliumhydroxyd von KAHLBAUM. Der Phenakit wurde fein gepulvert mit Fluorcalcium gemengt und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Die Rohhydroxyde wurden in reiner Salzsäure gelöst und diese Lösung in gesättigte, 40° heifse Ammoncarbonatlösung eingetragen, bis sich ein kleiner Rest nicht mehr darin auflöste.[5] Nach Zusatz von

---

[1] URBAIN und LACOMBE, *Compt. rend.* **133** (1901), 874; **134** (1902), 712.

[2] C. L. PARSONS, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 400.

[3] S. TANATAR, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 82; *Chem. Centrbl.* **1904** I, 1192.

[4] B. GLASSMANN, *Chemikerzeitung* **1907** I, 8.

[5] A. ROSENHEIM und P. WOGE, *Z. anorg. Chem.* **15** (1897), 283.

etwas Schwefelammon setzten sich bei 12stündigem Stehen die Hydroxyde bzw. Sulfide von Aluminium und Eisen in gutfiltrierbarem Zustand ab. Das klare Filtrat wurde im Dampfstrom zu basischem Berylliumcarbonat zersetzt, dieses wieder in Salzsäure gelöst und nach GLASSMANN[1] mit einem Überschufs von 25 %iger Natriumthiosulfatlösung gekocht. Das endliche Filtrat wurde wieder als basisches Carbonat ausgefällt, da dieser Niederschlag wegen seiner feinkörnigen Beschaffenheit dem schwer auszuwaschenden Hydroxyd vorzuziehen ist. Das so erhaltene Produkt war praktisch frei von Aluminium und Eisen und wurde mit Eisessig-KAHLBAUM in „basisches Acetat“ übergeführt.

0.3445 g Substanz: 0.0853 g BeO. Ber. für $Be_4(C_2H_3O_2)_6O$, Be: 8.96; Gef. Be: 8.97.

Aus organischen Lösungsmitteln krystallisiert dieses Salz in wohlausgebildeten optisch isotropen Oktaedern; bei der Sublimation entstehen lebhaft doppelbrechende, parallel auslöschende Prismen und Blättchen, von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie. Bei langsamem Erhitzen der Oktaeder kann man im Polarisationsmikroskop keinen Umwandlungspunkt beobachten; doch bilden sich schon bei 110—120° neben den unveränderten isotropen Krystallen doppelbrechende Sublimationen, welche sich ihrerseits beim Erkalten nicht verändern. Dagegen zeigte ein 4 Monate altes sublimiertes Präparat einfach brechende Anteile; demnach stellt bei gewöhnlicher Temperatur die doppelbrechende Form die labile Modifikation dar, die sich sehr langsam in die kubische umwandelt.

Die ausgezeichnete Löslichkeit dieses oktaedrischen Acetats in organischen Lösungsmitteln deutet auf eine gewisse Neigung zur Komplexbildung hin. Mit Pyridin kann man auch leicht ein Additionsprodukt erhalten. Das Salz löst sich reichlich in siedendem Pyridin auf; beim Abkühlen scheiden sich zuerst einfachbrechende Oktaeder, von etwa 60° an daneben auch ein feines Krystallmehl von mikroskopisch kleinen, parallel auslöschenden Prismen, ab. Sättigt man kaltes Pyridin rasch mit dem Acetat, so erfolgt nach einigen Minuten spontane Ausscheidung des zweiten Körpers. Die in der Hitze ausgeschiedenen Oktaeder sind unverändertes Acetat, wie Krystallform und Analyse beweisen:

0.5452 g Substanz: 0.1387 g BeO. Ber.: Be 8.96 %; Gef.: 9.25 %.

---

[1] B. GLASSMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, (1906), 3366.

Der zweite Körper, mit eiskaltem wasserfreien Äther gewaschen und eine Stunde im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure (zur Entfernung des Äthers) gehalten, hat die Zusammensetzung $Be_4(C_2H_3O_2)_6O.3C_5H_5N$.

0.7882 g Substanz: 0.1258 g BeO. 0.4941 g Substanz: 0.0802 g BeO. 0.5127 g Substanz: 0.0810 g BeO.

0.3326 g Substanz: 24.8 ccm N, 19°, 725 mm. 0.1840 g Substanz: 14.2 ccm N, 22°, 715.5 mm.

0.2378 g Substanz: 0.4324 g $CO_2$, 0.1168 g $H_2O$.

| $Be_4(C_2H_3O_2)_6O.3C_5H_5N$. | Ber.: | | Gef.: | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Be | 5.66 % | 5.79 | 5.89 | 5.73 % |
| | N | 8.08 | 8.12 | 8.22 | |
| | C | 50.36 | 49.58 | | |
| | H | 0.51 | 0.55 | | |

Das Pyridin ist sehr lose gebunden; die Verbindung riecht danach und erleidet schon beim Liegen an der Luft Gewichtsverlust; deshalb wird auch der Kohlenstoffgehalt, zumal bei nicht ganz frischen Präparaten etwas zu niedrig gefunden. Über Schwefelsäure hatte eine Probe in einem halben Jahre mehr als 2.5 Moleküle Pyridin verloren. Der Verlust war anfangs rasch, später immer langsamer, erfolgte aber kontinuierlich ohne Halt oder Verlangsamung bei einem bestimmten Pyridingehalt. In Wasser ist die Verbindung leicht löslich; beim Erwärmen trübt sich die Lösung infolge von Hydroxydabscheidung.

Wahrscheinlich existiert auch ein ähnlich zusammengesetztes Ammoniak-Anlagerungsprodukt. Trockenes Ammoniakgas bringt in einer Lösung des basischen Acetats in Äther-Chloroform einen ammoniakhaltigen Niederschlag hervor. Doch gelang es bisher nicht, einen gut definierten analysenreinen Körper zu erhalten. An der Laboratoriumsluft zerfliefsen diese Niederschläge zu neutral reagierenden, sirupösen und farblosen Massen.

Urbain und Lacombe hatten bei Versuchen zur Darstellung eines normalen Berylliumacetates auch aus einem mit Salzsäuregas gesättigten Eisessig das „basische Acetat“ unverändert zurückbekommen. Desgleichen läfst sich das Salz, wie schon Parsons (l. c.) fand, aus Essigsäureanhydrid umkrystallisieren. Schmilzt man jedoch ein Gewichtsteil Salz mit der gleichen Menge Eisessig (99.7 %) und dem 5—6 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid im Rohr ein und erhitzt 2 Stunden auf 140°, so bildet sich das neutrale Acetat. Der Inhalt einer solchen Röhre besteht neben etwas unverändertem Ausgangmaterial aus Krusten mikroskopisch kleiner, doppelbrechen-

der Blättchen. Diese wurden abfiltriert, durch Waschen mit Äther von anhaftender Säure bzw. Anhydrid, durch längeres Digerieren mit Chloroform von dem oktaedrischen Salz befreit. Die so gereinigte und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung hat die Zusammensetzung $Be(CH_3CO_2)_2$.

0.4426 g Substanz: 0.0879 g BeO; 0.2893 g Substanz: 0.0590 g BeO; 0.4556 g Substanz: 0.6387 g $CO_2$, 0.1933 g $H_2O$.
0.2917 g Substanz: 0.4052 g $CO_2$, 0.1288 g $H_2O$.

| $Be(C_2H_3O_2)_2$. | Ber.: | | Gef.: | |
|---|---|---|---|---|
| | Be | 7.16 % | 7.20 | 7.24 % |
| | C | 37.77 | 37.93 | 37.92 |
| | H | 4.95 | 4.71 | 4.95 |

Im Gegensatz zu dem Salz von Urbain ist das neue Acetat in Wasser, Essigsäure, Alkoholen, Äther, Chloroform und Kohlenwasserstoffen von gewöhnlicher Temperatur praktisch unlöslich. Es schmilzt erst oberhalb 300° unter Zersetzung; aus der braunen Masse sublimieren glänzende Krystalle, die sich nach Schmelzpunkt 284° und optischem Verhalten als das Salz $Be_4Ac_6O$ erweisen. Beim Kochen mit Eisessig tritt langsam Lösung ein; aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisieren jedoch die bekannten Oktaeder aus. Diese Umwandlung in das „basische Acetat" konnte auf einer Oxydation der Essigsäure oder auf einer hydrolytischen Reaktion beruhen. Zur Entscheidung wurden je eine Probe des Salzes mit 95 % iger und absolut wasserfreier Essigsäure im Rohr eingeschmolzen und zwei Stunden auf 140° erhitzt. Die wasserfreie Essigsäure wurde durch fraktioniertes Ausfrieren aus käuflichem Eisessig darstellt. Der Versuch entschied im Sinne der Hydrolyse; denn die Röhre mit der wasserhaltigen Säure enthielt kein normales Salz mehr, sondern nur die einfachbrechenden, bei 285° schmelzenden Oktaeder von $Be_4Ac_6O$; die zweite Röhre dagegen enthielt das normale Acetat ohne Veränderung seines Aussehens und seiner Zusammensetzung. Es wurde mit Äther und Chloroform gewaschen und sein Berylliumgehalt bestimmt: 0.3377 g Substanz: 0.0667 g BeO; entsprechend 7.17 % Be, berechnet 7.16 %. Der Eisessig hinterliefs jedoch beim Abdestillieren eine geringe Menge des oktaedrischen Acetats; wahrscheinlich hatte trotz aller Vorsicht die Essigsäure beim Einschmelzen aus der Luft etwas Wasser angezogen, welches einen kleinen Anteil des normalen Acetats in das „basische" überführte.

Beim andauernden Kochen mit Wasser geht das normale Berylliumacetat unter ganz geringer Trübung in Lösung; auf dem klaren Filtrat scheiden sich beim Einengen über Schwefelsäure keine

Krystalle ab, sondern die Flüssigkeit erstarrt allmählich zu einer anfangs glasigen, später infolge vieler Sprünge weifs erscheinenden, amorphen Masse. Die gepulverte staubtrockene Substanz zeigte folgende Zusammensetzung: 0.2969 g Substanz: 0.0735 BeO; 0.3701 g Substanz: 0.4639 g $CO_2$, 0.1500 g $H_2O$; entsprechend Be: 7.20 %, C: 34.18 %, H: 4.50 % oder in Atomverhältnissen: Be : C : H = 1 : 3.6 : 5.7. Im normalen Acetat treffen auf ein Atom Beryllium 4 Atome Kohlenstoff, im „basischen" nur 3 Atome Kohlenstoff. Das dazwischenliegende Verhältnis in der Zusammensetzung des Sirups deutet auf eine hydrolytische Säureabspaltung, welche auch den Geruch nach Essigsäure beim Eintrocknen erklärt.

Eine analoge Behandlung von $Be(C_2H_3O_2)_2$ mit Alkohol führte direkt zu $Be_4Ac_6O$.

Eine Pyridin- oder Ammoniakverbindung konnte vom normalen Acetat nicht erhalten werden; es ist auch in Pyridin unlöslich. Eine Probe mit frisch destilliertem, vorher über Kaliumhydroxyd getrocknetem Pyridin ergab nach zweistündigem Erhitzen im Rohr auf 120° das oben beschriebene Salz $Be_4(C_2H_3O_2)_6O.3Py$.

0.2438 g Substanz: 18.2 ccm N, 20°, 718 mm. 0.3046 g Subst.: 0.0492 g BeO.

| | | | Gef.: |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Be | 5.66 % | 5.86 % |
| | N | 8.08 | 8.06 |

Für eine Verbindung $Be(C_2H_3O_2)_2.C_5H_5N$ berechnete sich Be: 4.41, N: 6.79.

Es dürfte in diesem Falle die Aufspaltung des normalen Salzes hauptsächlich durch Zersetzung des Pyridins verursacht worden sein. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dafs unmittelbar in das Versuchsrohr eindestilliertes trockenes Pyridin so rasch Wasser anzieht, um als wasserhaltiges zu reagieren. Überdies hatte das Pyridin nach dem Öffnen des Rohres einen veränderten, sehr unangenehmen Geruch.

Das normale Berylliumacetat ist also durch grofse Schwerlöslichkeit in vielen organischen Solventien, wie auch in Wasser, ausgezeichnet. Trotzdem tritt es nicht als Fällung beim Zusammentreffen von Be- und Acetationen auf. Da bei der wohl unzweifelhaften Existenz von Be-Ionen die Bildung des schwerlöslichen Salzes nicht erfolgt, so ist der Grund in dem Fehlen von einfachen Acetationen zu suchen.[1] Glassmanns Formel erhält also auch aus der Nichtausfällbarkeit des schwerlöslichen normalen Salzes eine Stütze.

---

[1] Wenigstens in hochkonzentrierten Essigsäuregemischen; verdünnte Säure gibt mit Berylliumoxyd undefinierte Sirupe.

Allerdings mufs angenommen werden, dafs sich das Beryllium besonders zur Fixierung kondensierter Essigsäuremoleküle als Salz eignet. Metallen ist der Typus des Acetates $Me_4''(Ac)_6O$ nicht bekannt. Doch Bei anderen sollen diese Frage noch spezielle Versuche entscheiden.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, dafs sich das Salz $Be_4Ac_6O$ durch Essigsäureanhydrid in das normale Acetat überführen und dieses durch Wasseraufnahme wieder in das erste zurückverwandeln läfst, ganz wie man es bei der Bildung eines normalen Salzes aus einem basischen und umgekehrt erwarten sollte. Trotz dieser formellen Analogie mit einem echten basischen Salze hat die GLASSMANNsche Formulierung für das Acetat von URBAIN und LACOMBE die grössere Berechtigung.

*München, Chem. Laboratorium der mineralog. Staatssammlung, März 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1907.

# Über chlorierte und bromierte Niobate und über chlorierte Tantalate.

Von

R. F. WEINLAND und LUDWIG STORZ.

Chloro- bzw. Bromosalze 5wertiger Elemente waren bis jetzt nur vom Antimon, Molybdän und Vanadin bekannt.[1] Chlorierte und bromierte Antimoniate wurden von dem einen von uns in Gemeinschaft mit FR. SCHLEGELMILCH,[2] C. FEIGE[3] und H. SCHMID[4] dargestellt. Die Mehrzahl von ihnen leitet sich von der Hexachlorantimonsäure, $SbCl_6H$, ab; diese Säure konnte auch als solche erhalten werden. Von dem Oxychlorid des 5wertigen Molybdäns, $MoOCl_3$, haben KLASON[5] und später NORDENSKJÖLD[6] eine Reihe von Verbindungen mit Metallchloriden und Chloriden organischer Basen dargestellt. Sie zeigen alle die Zusammensetzung $MoOCl_3.2RCl$. Von dem Oxybromid des 5wertigen Molybdäns, $MoOBr_3$, hat der eine von uns im Verein mit W. KNÖLL[7] eine Anzahl Verbindungen mit Metallbromiden und Bromiden organischer Basen erhalten, welche die Formen: $MoOBr_3.RBr$ und $MoOBr_3.2RBr$ zeigen. Hier liefs sich auch die den ersteren Salzen zugrunde liegende Säure $MoBr_4(OH)$ darstellen, und aufserdem wurde dort eine Säure erhalten, $MoBr_2O(OH).1.5H_2O$, von der bis jetzt keine Salze

---

[1] Aufserdem hat C. RENZ, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 103, ein Niobjodid-Pyridinjodhydrat der ungewöhnlichen Zusammensetzung $NbJ_5.6(C_5H_5N.HJ)$ beschrieben. Wie wir weiter unten (S. 227) zeigen werden, ist der nach den Angaben von RENZ zu erhaltende Körper nicht eine Niobjodidverbindung, sondern Pyridinperjodid.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2633.

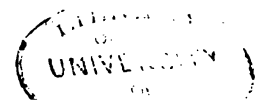
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35** (1903), 244.

[4] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 148.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1572.

[7] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 81.



bekannt sind. Vom Vanadinoxychlorid, $VOCl_3$, hat KOPPELL[1] eine Verbindung mit Pyridin dargestellt. Im Laufe der Arbeit wurden sodann von dem einen von uns gemeinsam mit W. FRIDRICH[2] und M. FIEDERER[3] Verbindungen des Oxychlorids des 5 wertigen Chroms, $CrOCl_3$, beobachtet. Sie weisen, wie diejenigen des 5wertigen Molybdäns die Formen auf: $CrOCl_3.RCl$ und $CrOCl_3.2RCl$. Wir haben nun untersucht, ob in den Niobaten bzw. Tantalaten der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Chlor bzw. Brom ersetzbar ist. Wir fanden, dafs er in denselben durch diese Halogene vertretbar ist, aber nicht vollständig. Dies rührt daher, dafs die Pentachloride des Niobs und Tantals vielmehr dem Phosphorpentachlorid gleichen als dem Antimonpentachlorid. Sucht man das beim Erhitzen einer Mischung von Niobsäure mit Kohle im Chlorstrom meistens sich bildende Gemenge von Niobpentachlorid und Nioboxychlorid in Salzsäure zu lösen, so findet man, auch wenn höchst konzentrierte, bei 0° gesättigte Säure verwendet wird, dafs sich unter heftiger Reaktion nur ein geringer Teil als Nioboxychlorid löst. Die Lösung enthält etwa 1 % Niobpentoxyd. Tantalpentachlorid löst sich zwar in konz. Salzsäure zu einer trüben Flüssigkeit, aber diese Lösung gelatiniert nach längerer Zeit unter Abscheidung von Tantalsäure. Dem gegenüber löst sich Antimonpentachlorid schon in mäfsig konz. Salzsäure ohne Zersetzung auf. Die Lösung liefert beim Konzentrieren die Säure $SbCl_6H$ und mit Metallchloriden Verbindungen des Antimonpentachlorids. Ebenso löst sich Antimonsäure leicht in Salzsäure, während sich frisch gefällte Niobsäure nur zu 1 % ($Nb_2O_5$) in höchst konz. Salzsäure in der Kälte löst. Tantalsäure ist darin nur spurenweise löslich. Niob- und Tantalsäure gleichen in diesem Punkte etwa der Kieselsäure, sie sind noch weniger basisch als die Titansäure.

Die von uns dargestellten chlorierten Niobate[4] leiten sich alle vom Nioboxychlorid, $NbOCl_3$, ab, und zwar enthalten sie sämtlich auf 1 Mol. Nioboxychlorid 1 bzw. 2 Mol. Metallchlorid. Sie entsprechen somit den obengenannten vom 5wertigen Molybdän und 5wertigen Chrom.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 356.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 3784.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 4042.

[4] Eine vorläufige Mitteilung über die chlorierten und bromierten Niobate haben wir in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 3056 veröffentlicht.

Vom Tantal erhielten wir gleichfalls chlorierte Tantalate, deren Mehrzahl das im freien Zustande nicht bekannte Tantaloxychlorid, $TaOCl_3$, zugrunde liegt; ein Salz leitet sich von dem Oxychlorid $Ta_2O_3Cl_4$ ab.

Zur Darstellung der Niobsalze gingen wir sowohl von der Lösung der Niobsäure in höchst konz. Salzsäure (siehe oben) aus, als auch von einer Lösung des Gemenges von Niobpenta- und Nioboxychlorid in mit Salzsäure gesättigtem absolutem Alkohol.

Fügt man zur Lösung der Niobsäure in konz. Salzsäure, die, wie oben erwähnt, nicht mehr als 1 $^0/_0$ ig dargestellt werden kann, Lösungen von Chinolin-, Pyridin-, Cäsium- und Rubidiumchlorid in konz. Salzsäure, so scheiden sich die folgenden Chlorosalze aus:

$NbOCl_3.C_9H_7N.HCl$,
$NbOCl_3.C_5H_5N.HCl$,
$NbOCl_3.2CsCl$,
$NbOCl_3.2RbCl$.

Aus der alkoholischen Lösung erhielten wir dann noch das Chinolin- und Pyridinsalz mit 2 Mol. dieser Basen und aufserdem das obige Pyridinsalz mit 1 Mol. Wasser:

$NbOCl_3.2C_9H_7N.2HCl$,
$NbOCl_3.2C_5H_5N.2HCl$,
$NbOCl_3.C_5H_5N.HCl.H_2O$.

Ferner existiert ein Ammoniumsalz, das wir allerdings wegen seiner grofsen Zersetzlichkeit nicht rein darzustellen vermochten. Eine chlorierte Niobsäure, welche etwa der des 5wertigen Antimons oder der bromierten Säure des 5wertigen Molybdäns hätte entsprechen können, beobachteten wir nicht. Ebensowenig erhielten wir durchaus chlorierte Niobate, d. h. Verbindungen vom Niobchlorid, $NbCl_5$, mit Basenchloriden. Roy D. Hall und Edgar F. Smith[1] schreiben, dafs sich aus einer Lösung von Niobchlorid in Tetrachlorkohlenstoff Doppelsalze desselben mit anderen Chloriden erhalten lassen; aber sie machen keine weiteren Angaben darüber.

Die Salze sind farblos oder schwach grünlichgelb bis gelb gefärbt. Sie sind zwar klein aber gut krystallisiert. Das Cäsium-, Rubidium- und Ammoniumsalz sind regulär, wie das von Klason dargestellte Ammoniumsalz des Molybdänoxychlorids, $MoOCl_3.2NH_4Cl$,

---

[1] *Proc. Amer. Phil. Soc.* **44** (1905), 177; *Chem. Centrbl.* **1905** II, 1163.

und die von WEINLAND und FIEDERER beobachteten Salze des Chromoxychlorids mit Cäsium und Rubidiumchlorid, $CrOCl_3.2RbCl$. Den Isomorphismus dieser Niob- und Chromsalze hat der eine von uns im Verein mit M. FIEDERER[1] nachgewiesen.

Es ist bemerkenswert, dafs diese Salze von chlorierten zweibasischen Säuren 5wertiger Elemente von der Zusammensetzung $[Nb(Cr, Mo)Cl_5O]R_2$, wie diejenigen von chlorierten zweibasischen Säuren 4wertiger Elemente vom Typus $[Pt(Sn, etc.)Cl_6]R_2$, regulär krystallisieren. Sie enthalten sämtlich im Anion am Metallatom 6 negative Atome.

Die Salze sind nur an trockener Luft haltbar, in gewöhnlicher erleiden sie Zersetzung und geben Salzsäure ab. Wasser zersetzt sie sogleich vollständig unter Abscheidung von Niobsäure. Wir konnten daher leider die Salze nicht auf das Verhalten ihrer Chloratome untersuchen. Bei den chlorierten Antimoniaten, z. B. bei dem Kaliumsalz $SbCl_6K$, war es WEINLAND und SCHMID[2] möglich gewesen, nachzuweisen, dafs in wässeriger, mit Salpetersäure versetzter Lösung durch Silbernitrat von den 6 Chloratomen sogleich nur ein halbes gefällt wird. Die Chloroantimoniate lösten sich in Wasser unzersetzt und erst ganz allmählich schied sich Antimonsäure aus.

Die bromierten Niobate erhielten wir aus einer Lösung von frisch gefällter Niobsäure in höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Auch in letzterer lösten sich im günstigsten Falle nur 1.2 % Niobpentoxyd. Die Salze sind die folgenden:

$NbOBr_3.2CsBr$,
$NbOBr_3.2RbBr$,
$NbOBr_3.C_9H_7N.HBr$,
$NbOBr_3.C_5H_5N.HBr$.

Die Zusammensetzung der Salze ist, wie man sieht, dieselbe, wie die der Chlorosalze. Auch krystallisieren das Rubidium- und Cäsiumsalz regulär. Das Chinolin- und Pyridinsalz sind orangerot, das Cäsiumsalz ziegelrot, das Rubidiumsalz dunkelrot gefärbt. Diese Salze sind in feuchter Luft noch unbeständiger als die Chloride, sie geben Bromwasserstoff ab und werden weifs. Von Wasser werden sie wie die Chloride zersetzt.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 4042.
[2] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 37.

Unsere Versuche, jodierte Niobate darzustellen, scheiterten daran, dafs sich frisch gefällte Niobsäure auch in höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure, selbst wenn man in der Kälte noch gasförmigen Jodwasserstoff einleitet, nur in Spuren löst. Sie wird hierbei oberflächlich reduziert, wobei sie sich schwarzbraun färbt. Dieses schwarzbraune Oxyd geht an feuchter Luft über blau in weifse Niobsäure über. Niobjodide sind bis jetzt nicht bekannt. Wie oben (S. 223, Anmerkung) erwähnt, beschreibt C. Renz ein Niobjodid-Pyridinjodhydrat der Formel: $NbJ_5 . 6C_5H_5N . 6HJ$. Über seine Darstellung und Eigenschaften teilt er das Folgende mit: „Während die Lösungsgemische von Niobpentachlorid in Alkohol und Pyridin klar bleiben und auf Ätherzusatz eine gelatinöse Masse gefällt wird, so krystallisieren nach dem Ansäuern obigen Lösungsgemisches mit konzentrierter Salzsäure (event. ein Lösungsgemisch von Pyridinchlorhydrat und Niobpentachlorid in Alkohol) und Kochen mit überschüssiger, konzentrierter, wässerig-alkoholischer Jodkaliumlösung beim Erkalten prächtige, lange, braune Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. In Alkohol ist die Verbindung löslich, in Äther unlöslich.“ Renz hat in dem Körper Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, nicht Niob und Jod. Als wir das Salz darzustellen versuchten, beobachteten wir, wenn die wässerig-alkoholische konzentrierte Jodkaliumlösung zu der alkoholischen Lösung des Niobchlorids und Pyridinchlorhydrats hinzugefügt wurde, stets, unter welchen Verhältnissen wir auch arbeiteten, die Abscheidung des gröfsten Teiles des Niobs als Niobsäure; aufserdem schied sich Chlorkalium aus. Kocht man die Flüssigkeit, so färbt sie sich allmählich gelb, indem der Jodwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird, und sie liefert beim Stehen an der Luft lange, braune, in Äther unlösliche Nadeln, wie Renz angibt. Diese sind aber frei von Niob (sie liefern beim Kochen mit Wasser und wenig Ammoniak keine Abscheidung von Niobsäure) und repräsentieren das von Trowbridge[1] dargestellte Pyridinperjodid $C_5H_5N.HJ.J$. Dieses Perjodid enthält innerhalb der analytischen Fehlergrenzen die von Renz gefundenen Prozente Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff.

| | Gefunden von Renz: | Berechnet für $C_5H_5N.HJ.J$: |
|---|---|---|
| C | 18.27 % | 17.97 % |
| H | 1.97 | 1.83 |
| N | 4.26 | 4.2. |

[1] *Journ. Chem. Soc.* **19** (1897), 326.

Die Bildung dieses Perjodids auf diese Weise kommt natürlich so zustande, dafs Jodwasserstoff zu Jod oxydiert wird, worauf sich nebeneinander Pyridinjodhydrat und Jod befinden, die sich zu dem bekanntlich schwerlöslichen Pyridinperjodid verbinden.

Wir zweifeln nicht daran, dafs Renz diesen Körper unter den Händen hatte. Nach unseren Erfahrungen bei den chlorierten Niobaten erhält man diese nur entweder aus stark salzsauren wässerigen oder aus stark salzsauren alkoholischen Lösungen, die bromierten Niobate konnten wir nur aus sehr stark bromwasserstoffsauren wässerigen Lösungen darstellen. Aus Lösungen von Nioboxybromid in mit Bromwasserstoff gesättigtem absolutem Alkohol erhielten wir sie nicht, und zwar weil Nioboxybromid auf Alkohol einwirkt unter allmählicher Bildung von Niobsäure und Bromäthyl. Würde sich unter den von Renz eingehaltenen Bedingungen aus Niobpentachlorid und Jodkalium Niobpentajodid bilden, so würde sich dieses, da eine alkoholisch wässerige, nur wenig Jodwasserstoff enthaltende Lösung vorliegt, entweder unter Abscheidung von Niobsäure zersetzen, oder es würde auf den Alkohol einwirken unter Bildung von Niobsäure und Jodäthyl. Auch die von Renz angegebene Zusammensetzung des Salzes ist eine für ein solches Halogenssalz ganz ungewöhnlich basische. Die bis jetzt bekannten Salze halogenisierter Säuren 5wertiger Elemente enthalten nie mehr als 2 Mol. 1säuriger Base auf 1 Mol. Säure.

Nach allem glauben wir behaupten zu können, dafs es jodierte Niobate bis jetzt noch nicht gibt.

Wie wir oben erwähnten, erhielten wir wohl charakterisierte chlorierte Tantalate aus der alkoholisch salzsauren Lösung von Tantalpentachlorid. Es sind dies die folgenden:

1. $TaOCl_3.2(C_9H_7.N.HCl).2C_2H_5OH$,
2. $TaOCl_3.2(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$,
3. $2TaOCl_3.3(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$,
4. $Ta_2O_3Cl_4.4(C_5H_5N.HCl)$.

Welches der drei Pyridinsalze man erhält, ist davon abhängig, ob man in absolut alkoholischer Lösung arbeitet, oder ob die alkoholische Lösung mehr oder weniger wasserhaltig ist. Im ersteren Falle erhält man Salz 2, das Salz 3 bekommt man, wenn die Lösungen nicht absolut wasserfrei sind, unabhängig vom Verhältnis zwischen Pyridin und Tantal. Salz 4 endlich scheidet sich aus Lösungen aus, welche auf dem Wasserbade konzentriert werden, hier-

bei Wasser aufnehmen und sich trüben. Das Chinolinsalz erhielten wir unter allen Umständen.

Die Salze enthalten im Gegensatz zu denen des Niobs Krystallalkohol. Sie sind farblos. An der Luft werden die klaren Kryställchen trüb unter Abgabe von Salzsäure. Die Salze lösen sich im Gegensatz zu denen des Niobs in verdünnter Salzsäure, aus welchen Lösungen Tantalsäure erst durch längeres Kochen gefällt wird. Ferner sind sie löslich in Alkohol. Wasser zersetzt die Salze unter Abscheidung von Tantalsäure.

Man sollte erwarten, dafs man mittels der Lösung von Tantalpentachlorid in konzentrierter kalter Salzsäure chlorierte Tantalate darstellen könnte. Fügt man zu einer etwa 10 %igen Lösung dieses Chlorids die Chloride von Chinolin, Pyridin, Cäsium und Rubidium in salzsaurer Lösung, so scheiden sich weifse pulverförmige Körper ab; sind die Lösungen verdünnter, so erhält man die pulverförmigen Abscheidungen erst nach dem Einleiten von Salzsäure. Diese Körper lieferten uns je nach der Trennung von der Mutterlauge und der Art des Trocknens verschiedene Analysen, so dafs wir nur konstatieren konnten, dafs sie chlorierte Tantalate vorstellen. Wegen ihrer feinpulverigen Form konnten wir auch gar nicht feststellen, ob sie einheitlich waren.

Unsere Versuche, bromierte Tantalate mittels alkoholisch bromwasserstoffsauren Tantalbromidlösungen darzustellen, führten nicht zum Ziel aus den oben beim Nioboxybromid angegebenen Gründen.

Was die Konstitution dieser halogenisierten Niobate und und Tantalate betrifft, so gehören sie nach Werner[1] zu den Anlagerungsverbindungen. Obgleich wir wegen der Zersetzlichkeit der Salze in Wasser nicht nachweisen konnten, dafs die Chloratome zum Anion gehören (siehe S. 226), so glauben wir doch, sie wie bei den anderen halogenisierten Metallsäuren zum Anion rechnen zu können. Die Salze der Form $NbOCl_3.RCl$ müssen hiernach folgendermafsen formuliert werden: $[NbOCl_4]R$, diejenigen der Form: $NbOCl_3$, bzw. $TaOCl_3.2RCl$ als $[Nb(Ta)OCl_5]R_2$.

Das Tantalsalz $2TaOCl_3.3(C_5H_5N.HCl)$, ist als eine Doppelverbindung der beiden genannten Typen anzusehen.

Das Chlorosalz vom Tantal der Formel $Ta_2O_3Cl_4.4(C_5H_5N.HCl)$ mufs geschrieben werden als: $[Ta_2O_3Cl_8]H_4.4C_5H_5N$. Die diesem

---

[1] Neuere Anschauungen, Braunschweig 1905.

Salz zugrunde liegende Säure ist die Pyrosäure $Ta_2O_3Cl_8H_4$, welche eine Pyrotantalsäure $Ta_2O_7H_4$ vorstellt, in der 4 Sauerstoffatome durch 8 Chloratome ersetzt sind. Die Verbindungen sind nach der Nomenklatur von WERNER[1] als Chloro(bromo)niobanate und Chlorotantalanate zu bezeichnen.[2]

## Experimenteller Teil.

Die zu den Versuchen nötige Niob- und Tantalsäure stellten wir im wesentlichen nach den Angaben von MARIGNAC[3] aus Columbit, bzw. Tantalit dar.[4]

Der von uns benutzte Columbit von ARENDAL (von der Firma Krantz in Bonn) zeigte ein spezifisches Gewicht von 5.5, was nach MARIGNAC einem Gehalt von etwa 60 % Niobpentoxyd entspricht. 200 g des feingepulverten Minerals wurden mit 600 g Kaliumbisulfat in einem eisernen Tiegel, der dabei nur wenig angegriffen wurde, aufgeschlossen (zuerst bei gelinder Wärme, schliefslich bei heller Rotglut). Die noch flüssige Schmelze wurde auf ein eisernes Blech gegossen. Nach dem Erkalten wurde die grünlichgelbe Masse fein gepulvert und so lange mit Wasser ausgekocht, bis das gesamte Kaliumsulfat, Eisensulfat und Mangansulfat entfernt war. Der weifsliche Rückstand, welcher hauptsächlich aus Niob- und Tantalsäure besteht und aufserdem enthalten kann: Eisenoxyd, Wolfram-, Zinn-, Kiesel- und Titansäure — wir fanden in unserem Fall Wolframsäure, Kieselsäure und Eisenoxyd —, wurde zunächst zur Beseitigung der Wolframsäure wiederholt mit Schwefelammon längere Zeit erwärmt, bis das abgegossene Schwefelammon auf Zusatz von Säuren eine rein weifse und nicht mehr rötlich braune Fällung zeigte. Der durch Schwefeleisen gefärbte Rückstand wurde mit schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen und sodann mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, wobei die Säuren wieder weifs wurden. Nach dem Abgiefsen der Salzsäure wurde heifses Wasser zugesetzt, worauf sich die Niob- und Tantalsäure kolloidal lösten;[5] aufserdem enthielt die Lösung noch etwas Kieselsäure und Eisen. Im Rückstand blieb unaufgeschlossenes Mineral, Schwefel- und Kieselsäure, von denen abfiltriert wurde. Aus der Lösung wurden die Säuren durch Zusatz

---

[1] Neuere Anschauungen, S. 13 u. 73.

[2] Der Übersichtlichkeit halber haben wir im folgenden die Doppelsalzformulierung angewandt.

[3] *Anal. chim. Phys.* [4] 8, 62. — GMELIN-KRAUT II, 2, S. 40. — MARIGNAC, Oeuvres complètes, par Ador, Genève, EGGIMANN et Cie., Tome II.

[4] Da auch in den gröfseren Handbüchern die Darstellung von Niob- u. Tantalsäure summarisch und meist nicht im Zusammenhang behandelt ist, schildern wir dieselbe im folgenden etwas genauer, obgleich sie von der bisher bekannten nicht wesentlich abweicht.

[5] Mit Salzsäure gekochte Niobsäure löst sich nach dem Abgiefsen der Salzsäure in Wasser kolloidal auf.

von etwas Natriumbisulfitlösung und wenig Ammoniak kochend heifs gefällt (die Lösung mufs sauer bleiben) und mit heifsem Wasser gründlich ausgewaschen bis die letzte Spur Eisen entfernt war. Der weifse Rückstand wurde sodann in Flufssäure warm gelöst, die Lösung filtriert und mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, um die Kieselsäure vollends zu beseitigen. Die zurückgebliebene, durch etwas reduziertes Nioboxyd bläulichgefärbte Masse wurde hierauf mit der 3 fachen Menge Kaliumbisulfat in einer Platinschale geschmolzen, um die Säuren in Flufssäure löslich zu machen.[1] Die erkaltete und gepulverte Schmelze wurde so lange mit Wasser ausgekocht, bis das gesamte Kaliumsulfat entfernt war.

Um nun die zur Trennung der Niob- von der Tantalsäure zuzusetzende Menge Fluorkalium zu erfahren, mufste der Gehalt der breiförmigen Säuren an Oxyden bestimmt werden. Es ergab sich, dafs 309 g des Breies etwa 99 g Oxyd enthielten. Die Säuren wurden jetzt in möglichst wenig Flufssäure gelöst, nach dem Filtrieren auf 1 Teil Oxyd 0.25 Tle. Fluorkalium, in unserem Falle 25 g desselben zugesetzt, und die Lösung soweit konzentriert, dafs 1 g Oxyd in 7 ccm Flüssigkeit gelöst war. Man liefs etwa einen halben Tag stehen, wobei fast das gesamte Tantal als Tantalfluoridfluorkalium, $TaFl_5.2KFl$, auskrystallisierte (etwa 10 g). Dieses bildete, aus heifsem Wasser umkrystallisiert, feine Nadeln, löslich 1 : 200. Der abfiltrierten Mutterlauge wurden nun weitere 75 g Fluorkalium zugesetzt, die Lösung wieder etwas eingedampft und der letzte Rest des Tantalfluoridfluorkaliums auskrystallisieren gelassen. Nach dessen Entfernung wurde weiter konzentriert, worauf sich beim Erkalten Niobfluoridfluorkalium, $NbFl_5.2KFl$, in zu Warzen aggregierten Nädelchen in grofser Menge ausschied. Dieses ging beim Umkrystallisieren aus Wasser in Nioboxyfluoridfluorkalium, $NbOFl_3.2KFl$, über, das schöne, rhombische Blättchen bildete, löslich 1 : 12.5. Zur Reinigung wurde dieses Salz etwa 3 mal aus Wasser umkrystallisiert. Es handelte sich nun darum, die Abwesenheit von Titan festzustellen, das dem Nioboxyfluoridfluorkalium als diesem isomorphes Titanfluoridfluorkalium, $TiFl_6K_2$, (Marignac) beigemengt sein konnte. Wie Roy D. Hall und Edgar F. Smith[2] fanden, werden Lösungen von Fluorniobaten durch Wasserstoffsuperoxyd strohgelb gefärbt; man kann daher Titansäure neben Niobsäure nicht mit $H_2O_2$ in flufssaurer Lösung nachweisen. Wir zersetzten deshalb eine Probe des Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure, vertrieben die Flufssäure vollständig und fügten nach dem Verdünnen $H_2O_2$ zu: Es trat keine Gelbfärbung auf. Hiernach war keine Titansäure vorhanden. Wir haben dann noch die Marignacsche Probe auf Titan ausgeführt: Man erwärmt die Doppelfluoride mit Zinn und Salzsäure, worauf bei reinem Niob eine schöne blaue Färbung entsteht, während bei Gegenwart von Titan eine violette blaue Farbe auftritt. In unserem Falle entstand eine rein blaue Färbung. Um aus dem Oxyfluoriddoppelsalz die Niobsäure zu gewinnen, wurde es mit dem gleichen Gewichte konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, bis die Masse zu schmelzen begann. Nach dem Erkalten wurde sie gepulvert und mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das gesamte Kaliumsulfat entfernt war. Nach dem Trocknen wurde die Niobsäure dann noch mit Ammoncarbonat geglüht, um die letzten Spuren Schwefelsäure

[1] Geglühte Niob- und Tantalsäure lösen sich nicht in Flufssäure.
[2] *Proc. Am. Phil. Soc.* **44** (1905), 177; *Chem. Centrbl.* **1905** II, 1163.

zu beseitigen. Diese Säure kann direkt zur Darstellung von Niobchlorid und Oxychlorid benutzt werden. Um aus ihr hydratische Niobsäure zu gewinnen, schmilzt man sie mit dem doppelten Gewichte reinen Kaliumcarbonats, kocht die Schmelze mit Wasser aus, schmilzt das Unlösliche nochmals mit Kaliumcarbonat und fällt aus den vereinigten und filtrierten Lösungen die Niobsäure mit Salzsäure aus. Sie wird ausgewaschen und in breiförmigem Zustande aufbewahrt.

Wir erhielten aus 200 g Columbit 60 g Niobpentoxyd, was etwa 50 % der berechneten Menge entspricht.

Bei der Darstellung von Tantalsäure aus Tantalit (von Cornwall) verfuhren wir genau wie beim Columbit (da der Tantalit frei von Wolfram- und Zinnsäure war, unterliefsen wir die Behandlung mit Schwefelammonium) und trennten auch die Niob- von der Tantalsäure mit Hilfe der Doppelfluoride. Das erhaltene Fluortantalkalium $TaFl_5.2KFl$, wurde aus Wasser umkristallisiert und dann so lange mit geringen Mengen kalten Wassers gewaschen, bis das Waschwasser mit Tanninlösung auch nach längerem Stehen nur einen eigelben, nicht einen roten Niederschlag gab.

Eine andere Probe auf Niob und gleichzeitig auf Titan wurde von Melikow und Jeltschaninow[1] angegeben: Man fügt zur Lösung der Fluordoppelsalze Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure; Gelbfärbung zeigt Niob und Titan an. Auch diese Reaktion blieb bei dem von uns erhaltenen Kaliumtantalfluorid aus. Seine Verwandlung in Tantalsäurehydrat geschah genau wie oben beim Kaliumnioboxyfluorid. Wir erhielten aus 250 g Tantalit 98 g Tantalpentoxyd.

## I. Chlorierte Niobate.

Raucht man Niobsäure mit konzentrierter Salzsäure ab, so löst sie sich nachher in Wasser zu einer kolloidalen Lösung (siehe oben S. 230). Die erhaltene Lösung enthielt 7 % Niobpentoxyd. Zu 200 ccm konzentrierter, etwa 39 %iger Salzsäure wurde allmählich von dieser soviel hinzugefügt, dafs auch beim Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte die zunächst ausgeschiedene Niobsäure sich nicht wieder völlig löste, wozu etwa 40 ccm der obigen kolloidalen Lösung nötig waren. Die so erhaltene salzsaure Nioboxychloridlösung wurde von der ungelösten Niobsäure abgegossen und durch Asbest filtriert. Sie enthielt etwa 1 % Niobpentoxyd. Dieselbe Lösung erhält man einfacher, indem man direkt hydratische Niobsäure in rauchende Salzsäure einträgt und die Suspension bei 0° mit Salzsäure sättigt. Mittels dieser salzsauren wässerigen Lösung von Nioboxychlorid stellten wir die Mehrzahl der unten beschriebenen Chloroniobate dar.

Die übrigen erhielten wir aus der Lösung eines Gemenges von

[1] *Chem. Centrbl.* 1905 I, 1276.

Nioboxy- und -pentachlorid in mit Salzsäure gesättigtem absolutem Alkohol. Dieses Chloridgemenge stellten wir dar durch Erhitzen einer Mischung von Niobpentoxyd mit Kohle im Chlorstrom nach H. ROSE.[1] Es löste sich in der alkoholischen Salzsäure mit heftiger Reaktion. Die erhaltene filtrierte Lösung enthielt etwa 10 % Niobpentoxyd.

### 1. Cäsiumsalz, $NbOCl_3.2CsCl$.

Fügt man zu der stark salzsauren **wässerigen** Nioboxychloridlösung eine konzentrierte salzsaure Cäsiumchloridlösung, so scheidet sich sogleich das Chlorosalz aus, aber in mikrokrystallinischer Form. Um das Salz schöner krystallisiert zu erhalten, mufs man die Lösungen heifs vermischen. Beim Erkalten krystallisiert dann das Salz in kleinen blafsgelben Oktaedern, die teilweise mit Würfeln kombiniert sind, aus.

Um eine gute Ausbeute zu bekommen, fügt man auf 1 Mol. Nioboxychlorid 2—3 Mol. Cäsiumchlorid hinzu. Bei der Darstellung dieses und der folgenden Salze kommt es vor, dafs sich mit dem Salz etwas Niobsäure ausscheidet. Diese entfernt man durch Abschlemmen mit konzentrierter Salzsäure. Von der Mutterlauge befreit man das Salz durch Aufstreichen auf Ton und trocknet es über Schwefelsäure. Es ist an trockener Luft vollständig haltbar.

1. 0.1758 g Substanz: 0.0432 g $Nb_2O_5$, 0.2298 g AgCl, —
   0.1592 g „ — — 0.1040 g $Cs_2SO_4$.
2. 0.1038 g „ 0.0250 g $Nb_2O_5$, 0.1344 g AgCl, —

$NbOCl_3.2CsCl$. Ber.: Nb 17.0, Cl 32.0, Cs 48.1 %.
1. Gef.: Nb 17.2, Cl 32.3, Cs 48.0
2. Gef.: Nb 16.9, Cl 32.0, —

Kochendes Wasser zersetzt zwar die Salze, aber die Niobsäure scheidet sich nur dann vollständig in flockigem, gut filtrierbarem Zustande ab, wenn man mit Ammoniak ganz mäfsig übersättigt und dann wieder mit Salpetersäure schwach ansäuert. Man erhitzt sodann nochmals zum Sieden und filtriert die Niobsäure ab. Im Filtrat bestimmt man Chlor und Cäsium.

### 2. Rubidiumsalz, $NbOCl_3.2RbCl$.

Man vermischt die Lösung von Nioboxychlorid und Rubidiumchlorid in starker Salzsäure, ohne zu erwärmen, und leitet sodann bei 0° Salzsäuregas ein. Das auskrystallisierte Salz wird von ab-

[1] *Pogg. Ann.* **104** (1858), 433. — GMELIN-KRAUT II, 2, S. 74.

geschiedener Niobsäure durch Abschlämmen mit wenig Mutterlauge, nicht mit reiner Salzsäure, da es hierin löslich ist, befreit. Auf 1 Mol. $NbOCl_3$ fügt man 3—5 Mol. Rubidiumchlorid hinzu. Das Salz bildet gelbe, reguläre Oktaeder. Es ist unbeständiger als das Cäsiumsalz.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0.1031 g | Substanz: | 0.0304 g $Nb_2O_5$, | 0.1580 g AgCl, | — |
| 2. | 0.1541 g | „ | 0.0454 g $Nb_2O_5$, | 0.2340 g AgCl, | 0.0888 g $Rb_2SO_4$ |
| | 0.1524 g | „ | 0.0448 g $Nb_2O_5$, | — | 0.0874 g $Rb_2SO_4$. |

$NbOCl_3.2RbCl$. Ber.: Nb 20.5, Cl 38.7, Rb 37.3 %.
1. Gef.: Nb 20.7, Cl 37.9, Rb 36.9
2. Gef.: Nb 20.6, Cl 37.5, Rb 36.7

Bei dem Versuche, auf dieselbe Weise ein Ammoniumsalz zu erhalten, schied sich eine geringe Menge eines gelben, oktaedrischen Salzes aus. Es war so zersetzlich, dafs die Analyse für die Formel $NbOCl_3.2NH_4Cl$ nur angenäherte Werte ergab, die aber immerhin erkennen lassen, dafs dieses Salz vorlag.

0.0780 g Substanz: 0.0302 g $Nb_2O_5$, 0.1480 g Cl.

$NbOCl_3.2NH_4Cl$. Ber.: Nb 29.1, Cl 54.8 %
Gef.: Nb 27.2, Cl 46.9

### 3. Chinolinsalze.

a) $NbOCl_3.C_9H_7N.HCl$.

Erhitzt man die Nioboxychloridlösung im Becherglas einige Zeit zum Kochen und fügt sodann ebenfalls heifs eine Lösung von Chinolinchlorhydrat in konzentrierter Salzsäure hinzu und zwar auf 1 Mol. Nioboxychlorid etwa 3 Mol. Chinolin, so scheidet sich bei ganz langsamem Erkalten das Salz in schönen, fast farblosen Nadeln, die zu strahlenförmigen Büscheln vereinigt sind, aus.

Erwärmt man dagegen die Nioboxychloridlösung nur mäfsig und kurze Zeit in einem Reagenzrohr und fügt eine ebenfalls warme Chinolinchlorhydratlösung in wenig konzentrierter Salzsäure hinzu (auf 1 Mol. Nioboxychlorid 4 Mol. Chinolin), so erhält man dasselbe Salz in grünlichgelben, flachen, gerade abgeschnittenen Prismen. Zuweilen bildet es Durchkreuzungszwillinge. Das Salz löst sich in warmem absoluten Alkohol. Wasser zersetzt es wie die anderen unter Abscheidung von Niobsäure.

Nadeln:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0.1500 g | Substanz: | 0.0520 g $Nb_2O_5$, | 0.2188 g Cl. |
| 2. | 0.0970 g | „ | 0.0340 g $Nb_2O_5$, | 0.1422 g Cl |
| | 0.2088 g | „ | 6.2 ccm N (13°, 745 mm). | |

Prismen:
1. 0.1000 g Substanz: 0.0350 g $Nb_2O_5$, 0.1493 g AgCl
2. 0.1000 g „ 0.0350 g $Nb_2O_5$, 0.1474 g AgCl
0.0970 g „ 3.4 ccm N (8°, 732 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NbOCl_3.C_9H_7N.HCl$. | Ber.: Nb 24.6, | Cl 37.1, | N 3.7 % |
| (Nadeln) | Gef.: Nb 24.3, | Cl 36.1, | N 3.5 |
| „ | Gef.: Nb 24.6, | Cl 36.2, | — |
| (Prismen) | Gef.: Nb 24.6, | Cl 36.9, | N 4.1 |
| „ | Gef.: Nb 24.6, | Cl 36.4, | — |

b) $NbOCl_3.2C_9H_7N.2HCl$.

Während man aus wässerig salzsaurer Nioboxychloridlösung bei jedem Verhältnis zwischen diesem und Chinolin das Salz a erhält, krystallisiert aus einer alkoholisch salzsauren Lösung von Nioboxychlorid (siehe oben S. 233) unabhängig von den Mengen des Chinolins das Salz b aus. Man fügt zu der alkoholisch salzsauren Lösung des Nioboxychlorids die Lösung des Chinolinchlorhydrats in wenig alkoholischer Salzsäure und sodann noch soviel gesättigte alkoholische Salzsäure hinzu, dafs eine starke Abscheidung des Salzes stattfindet. Man erwärmt nun unter Zusatz von wenig Alkohol bis Lösung eingetreten ist, worauf beim Erkalten das Salz in schönen Nadeln in guter Ausbeute auskrystallisiert. Es ist eines der beständigsten von allen chlorierten Niobaten. Es löst sich in warmem Alkohol, sowie in wässeriger Weinsäure.

0.1004 g Substanz: 0.0244 g $Nb_2O_5$, 0.1316 g AgCl.
0.1074 g „ 4.9 ccm N (22°, 738 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NbOCl_3.2C_9H_7N.2HCl$. | Ber.: Nb 17.2, | Cl 32.4, | N 5.1 % |
| | Gef.: Nb 17.1, | Cl 32.4, | N 5.1 |

## 4. Pyridinsalze.

a) $NbOCl_3.C_5H_5N.HCl$.

Dieses Salz erhält man wie das prismatische Chinolinsalz a aus mäfsig erwärmter, wässerig salzsaurer Lösung von Nioboxychlorid und Pyridinhydrochlorid. Man nimmt auf 1 Mol. Nioboxychlorid 7 bis 8 Mol. Pyridin. Es bildet schwach grünlichgelbe Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sehr zierliche Krystallskelette (Sternchen, Kreuzblumen, Täfelchen mit einspringenden Ecken usw.) erscheinen.

1. 0.3842 g Substanz: 0.1526 g $Nb_2O_5$, 0.645 g AgCl.
2. 0.1508 g „ 0.0590 g $Nb_2O_5$, 0.2542 g AgCl.
0.2042 g „ 7.3 ccm N (9°, 731 mm).

$NbOCl_3.C_5H_5N.HCl$. Ber.: Nb 28.3, Cl 42.7, N 4.2.
Gef.: Nb 27.9, Cl 41.5, N 4.2.
Gef.: Nb 27.4, Cl 41.7, —

b) $NbOCl_3.C_5H_5N.HCl.H_2O$.

Dieses Salz bekommt man aus alkoholisch salzsaurer Lösung von Nioboxychlorid, wenn man genau so verfährt wie beim Chinolinsalz b. Man verwendet auf 1 Mol. Nioboxychlorid 1—2 Mol. Pyridin. Es bildet farblose seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Es ist eigentümlich, dafs aus der alkoholischen Lösung ein wasserhaltiges Salz erhalten wird, während aus der wässerigen salzsauren Lösung ein wasserfreies Salz auskrystallisiert.

1. 0.1022 g Substanz: 0.0398 g $Nb_2O_5$, 0.1668 g AgCl.
0.3676 g „ 13.6 ccm N (26°, 737 mm).
2. 0.1512 g „ 0.0582 g $Nb_2O_5$, 0.2542 g AgCl.

$NbOCl_3.C_5H_5N.H_2O$. Ber.: Nb 26.9, Cl 40.6, N 4.0 %.
Gef.: Nb 27.3, Cl 40.4, N 4.1
Gef.: Nb 27.0, Cl 41.5, —

c) $NbOCl_3.2C_5H_5N.2HCl.H_2O$.

Dieses Salz wird wie das vorhergehende dargestellt, aber unter Verwendung von 10 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Nioboxychlorid. Es bildet grofse, farblose, durchsichtige Prismen, die an der Luft rasch trüb und feucht werden.

0.1154 g Substanz: 0.0333 g $Nb_2O_5$, 0.1762 g AgCl.
0.3812 g „ 21.2 ccm N (25°, 735 mm).

$NbOCl_3.2C_5H_5N.2HCl.H_2O$. Ber.: Nb 20.2, Cl 38.1, N 6.0 %.
Gef.: Nb 20.2, Cl 37.7, N 6.2

## II. Bromierte Niobate.

Eine kolloidale Niobsäurelösung läfst sich nicht wie bei der salzsauren Lösung so darstellen, dafs man Niobsäurehydrat mit starker Bromwasserstoffsäure abraucht und dann mit Wasser übergiefst (s. S. 230). Wir erhielten dagegen eine Lösung von Nioboxybromid in höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure, indem wir hydratische Niobsäure in dieser Säure verteilten und sodann bei 0° gasförmigen Bromwasserstoff[1] bis zur Sättigung einleiteten. Die

[1] Aus Brom und Benzol nach BENDER und ERDMANN, Chemische Präparatenkunde I, S. 108, dargestellt.

orangerote Lösung wurde von der ungelösten Niobsäure abfiltriert. Sie enthielt etwa 1 % Niobpentoxyd.

### 1. Cäsiumsalz, $NbOBr_3.2CsBr$.

Man stellt dieses Salz am besten in kleinen Portionen dar, indem man zu je 5 ccm der obigen Nioboxybromidlösung, nachdem man sie kurze Zeit erwärmt hat, eine gleichfalls erwärmte Lösung der für die Formel berechneten Menge Cäsiumbromid in etwa 5 ccm 80 %igem Bromwasserstoff hinzusetzt. Das Salz bildet kleine, ziegelrote Oktaeder, die sehr zersetzlich sind.

1. 0.1268 g Substanz: 0.0217 g $Nb_2O_5$, 0.1522 g AgBr.
2. 0.1032 g „ 0.0174 g $Nb_2O_5$, — 0.0474 g $Cs_2SO_4$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NbOBr_3.2CsBr$. | Ber.: | Nb 12.1, | Br 51.5, | Cs 34.3 %. |
| 1. | Gef.: | Nb 12.0, | Br 51.1, | — |
| 2. | Gef.: | Nb 11.8, | — | Cs 33.7 |

### 2. Rubidiumsalz, $NbOBr_3.2RbBr$.

Man verfährt wie beim Cäsiumsalz, aber erwärmt die beiden Lösungen nur ganz schwach. Aufserdem verwendet man auf 1 Mol. Nioboxybromid 4—5 Mol. Rubidiumbromid. Dunkelrote kleine Oktaeder, die sehr empfindlich sind gegen die Feuchtigkeit der Luft.

1. 0.1618 g Substanz: 0.0314 g $Nb_2O_5$, 0.220 g AgBr.
2. 0.1276 g „ 0.0250 g $Nb_2O_5$, — 0.050 g $Rb_2SO_4$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $NbOBr_3.2RbBr$. | Ber.: | Nb 13.8, | Br 58.7, | Rb 25.1 %. |
| 1. | Gef.: | Nb 13.6, | Br 57.9, | — |
| 2. | Gef.: | Nb 13.7, | — | Rb 25.1 |

Ferner beobachteten wir ein den beschriebenen Verbindungen vermutlich analoges Ammoniumsalz in geringen Mengen, als wir in die stark abgekühlte, mit Ammoniumbromid versetzte Nioboxybromidlösung Bromwasserstoff bis zur Sättigung einleiteten. Es bildete ein dunkelrotes Pulver. Wegen seiner Zersetzlichkeit konnte es nicht isoliert werden.

### 3. Chinolinsalz, $NbOBr_3.C_9H_7N.HBr$.

10 ccm der Nioboxybromidlösung werden mit 10 ccm 82 %iger Bromwasserstoffsäure vermischt, kurze Zeit erwärmt und hierzu eine gleichfalls warme Lösung von 0.12 g Chinolin (auf 1 Mol. Nioboxybromid 1—2 Mol. Chinolin) in etwa 6 ccm 25 % igem Bromwasserstoff hinzugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in flachen, gerade

abgeschnittenen, orangeroten Prismen aus. Werden die Lösungen stärker erhitzt, so krystallisiert dasselbe Salz in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die zum Teil deutlich den Übergang in die Prismen aufweisen. Man trennt die Salze bald von der Mutterlauge, damit sich keine Niobsäure abscheiden kann. Nimmt man mehr Chinolin, so erhält man dasselbe Salz, nur krystallisiert es dann schneller und infolgedessen kleiner aus. Wenn man dieses Salz und das Pyridinsalz über Schwefelsäure getrocknet hat, findet man bei der Analyse zu wenig Brom; die letzten Reste Wasser, die sich verflüchtigen, zersetzen dabei das Salz oberflächlich unter Bildung von Bromwasserstoff. Man kann daher diese Salze, nachdem sie auf Ton von der Mutterlauge befreit sind, nur kurze Zeit (etwa eine halbe Stunde) im Exsiccator trocknen. Sie enthalten dann noch wechselnde Mengen anhängende Feuchtigkeit, wir fanden die für $^1/_2$, für $1^1/_2$ und $2^1/_2$ Mol. Wasser berechneten Mengen. Wir halten aber trotzdem diese Salze für wasserfrei, da es die entsprechenden Chloride zweifellos sind.

1. 0.1002 g Substanz: 0.0228 g $Nb_2O_5$, 0.1276 g AgBr.
2. 0.1170 g „ 0.0267 g $Nb_2O_5$, 0.1496 g AgBr.
   0.1666 g „ 4.5 ccm N (20°, 733 mm).

1. Gef.: Nb 16.0, Br 54.2 %,
2. Gef.: Nb 16.0, Br 54.4, N 3.0 %,

wonach sich verhalten Nb : Br : N = 1 : 4.0 : 1.2.

### 4. Pyridinsalz, $NbOBr_3.C_5H_5N.HBr$.

Man verfährt genau wie beim Chinolinsalz, indem man auf 1 Mol. Nioboxybromid 1—2 Mol. Pyridin verwendet. Das Salz ist orangerot. Die Kryställchen bilden dieselben zierlichen Krystallskelette wie das entsprechende Chlorid.

1. 0.1718 g Substanz: 0.0418 g $Nb_2O_5$, 0.2326 g AgBr.
2. 0.1340 g „ 0.0350 g $Nb_2O_5$, 0.1942 g AgBr.
   0.1854 g „ 5.3 ccm N (21°, 732 mm).

$NbOBr_3.C_5H_5N.HBr$. Ber.: Nb 18.4, Br 62.7, N 2.7 %.
1. Gef.: Nb 18.3, Br 61.7, N 3.2 %.
2. Gef.: Nb 17.1 und Br 57.6 %,

wonach sich verhalten Nb : Br = 1 : 4.0.

Wie wir schon oben (S. 228) mitteilten, führten unsere Versuche, mittels einer Lösung von Nioboxybromid und Niobpentabromid in alkoholischem Bromwasserstoff bromierte Niobate darzustellen, nicht zum Ziele, im Gegensatz zu den Chloriden.

Es wurde oben (S. 227) auseinandergesetzt, dafs wir das von RENZ beschriebene Niobjodid-Pyridinjodhydrat, $NbJ_5.6C_5H_5N.6HJ$, nach den angegebenen Methoden nicht darstellen konnten, wir erhielten satt dessen ein Pyridinperjodid der Formel $C_5H_5N.HJ.J$.

Wir fügten z. B. zu 2 ccm einer Lösung von Niobpentachlorid in absolutem Alkohol, welche 0.265 g Niobpentoxyd (= $^1/_{1000}$ Mol. $Nb_2O_5$) enthielten, 1.4 g Pyridinchlorhydrat (= $^{12}/_{1000}$ Mol.) und sodann eine wässerig alkoholische Lösung von 3.6 g Jodkalium (= $^{22}/_{1000}$ Mol.) hinzu; die Jodkaliumlösung bereiteten wir so, dafs wir das Jodkalium in möglichst wenig Wasser lösten und hierauf soviel Alkohol zusetzten, als ohne Abscheidung von Jodkalium möglich war. Beim Zusatz dieser wässerig alkoholischen Jodkaliumlösung schied sich ein reichlicher Niederschlag ab, der aus Niobsäure und Chlorkalium bestand. Kocht man nun nach den Angaben von RENZ, so wird die Flüssigkeit allmählich gelb und nach einigem Stehen scheiden sich braune, lange Nadeln aus. Um diese frei von beigemengter Niobsäure zu erhalten, filtrierten wir in einem weiteren Versuch die ausgeschiedene Niobsäure und das Chlorkalium ab und kochten das Filtrat. Die auskrystallisierten Nadeln lieferten folgende Analyse:

0.1069 g Substanz: 0.1504 g AgJ.
0.2978 g „ 11.2 ccm N (19°, 730 mm).

$C_5H_5N.HJ.J$. Ber.: J 76.01, N 4.2 %
Gef.: J 76.0, N 4.2

Dieses Perjodid hat TROWBRIDGE beschrieben. Er gibt seinen Schmelzpunkt zu 188—192° an; das von uns erhaltene Pyridinperjodid schmolz bei 187—188°.

Bei einem anderen Versuch, das RENZsche Salz darzustellen, verfuhren wir wie oben, setzten aber nicht Pyridinchlorhydrat hinzu, sondern die entsprechende Menge Pyridin und säuerten, wie RENZ vorschreibt, mit rauchender Salzsäure an. Wiederum schieden sich auf Zusatz der wässerig alkoholischen Jodkaliumlösung Niobsäure und Chlorkalium aus. Um die Niobsäure in Lösung zu halten, fügten wir bei einem weiteren Versuch mehr starke Salzsäure hinzu, indessen ohne die Abscheidung der Niobsäure beim Zusatz der Jodkaliumlösung verhindern zu können. Auch alkoholische Salzsäure war hierzu nicht imstande. Ebenso lieferte Zusatz von mehr oder weniger Jodkalium kein anderes Ergebnis.

## III. Chlorierte Tantalate.

Hydratische Tantalsäure löst sich auch in bei 0° gesättigter Salzsäure nur spurenweise. Wir mufsten daher zur Darstellung der chlorierten Tantalate von einer Lösung von Tantalpentachlorid (nach H. ROSE wie Niobchlorid dargestellt, s. oben S. 233) entweder in starker wässeriger oder alkoholischer Salzsäure ausgehen.

Wie wir schon oben (S. 229) erwähnten, erhielten wir aus einer 10 %igen Lösung von Tantalchlorid in konzentrierter wässeriger Salz-

säure auf Zusatz der salzsauren Lösungen von Chinolin-, Pyridin-, Cäsium- und Rubidiumchlorid weifse, sehr feinpulverige Abscheidungen. Diese waren sehr schwer ohne Veränderung von der Mutterlauge zu trennen. Bringt man sie mit möglichst wenig Mutterlauge auf Ton, so werden sie für einen kurzen Moment trocken; sucht man sie in diesem Zustand vom Ton wegzunehmen, so verschmieren sie. Diese feuchten Massen lösen sich in Wasser und die wässerige Lösung gibt beim Kochen auf Zusatz von etwas Ammoniak eine Abscheidung von Tantalsäure und im Filtrat läfst sich reichlich Chlorion nachweisen. Erhitzt man die durch Chinolin und Pyridin erhaltenen Abscheidungen mit Kalilauge, so entweichen Chinolin- bzw. Pyridindämpfe. Diesen qualitativen Reaktionen zufolge liegen zweifellos chlorierte Tantalate vor.

Läfst man die feucht gewordenen Körper auf dem Ton liegen, so zerfliefsen sie selbst im Exsiccator und man erhält schliefslich eine hornartige Masse. Diese ist nicht mehr wasserlöslich, gibt aber an kochendes Wasser immer noch Salzsäure ab. Wir suchten die pulverigen Körper sodann in der Art von der Mutterlauge zu trennen, dafs wir diese möglichst abgossen und den Rückstand zunächst mit starker Salzsäure mehrmals dekantierend auswuschen. Sodann beseitigten wir die wässerige Salzsäure durch wiederholtes Schütteln mit immer neuen Mengen salzsauren Äthers; der salzsaure Äther wurde hierauf mit reinem Äther verdrängt. Die gewaschenen Körper befreit man schliefslich im Vakuum vom Äther und erhält sie als weifse, nicht verschmierende Pulver. Sie lösten sich noch teilweise in Wasser und gaben Tantalsäure und Chlorreaktion. Die quantitative Analyse lieferte für jeden Körper neue Werte, woraus hervorgeht, dafs dieselben auch bei diesem Isolierungsverfahren teilweise zersetzt wurden, oder dafs überhaupt Gemenge vorlagen.

Dagegen konnten wir mit einer Lösung von Tantalchlorid in alkoholischer Salzsäure krystallisierte, chlorierte Tantalate darstellen.

1. **Chinolinsalz**, $TaOCl_3.2C_9H_7N.2HCl.2C_2H_5OH$.

Die benutzte, alkoholisch salzsaure Lösung enthielt 10 % Tantalchlorid. Man setzt zu ihr eine alkoholische salzsaure Lösung von Chinolin und zwar auf 1 Mol. Tantalchlorid 1—5 Mol. Chinolin und läfst im Exsiccator krystallisieren. Man erhält das Salz in guter Ausbeute. Dasselbe bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Man kann es nicht länger als 2—3 Stunden im Exsiccator trocknen, da es sonst Salzsäure und Krystallalkohol verliert. Es löst sich in

Alkohol und verdünnter Salzsäure. Den Krystallalkohol wiesen wir qualitativ nach, indem wir mit wenig angesäuertem Wasser destillierten; das Destillat gab die Jodoform- und die Aldehydreaktion.

Analyse.

Zur Tantalbestimmung wurde das Tantal als Tantalsäure, wie die Niobsäure (S. 233) unter Zusatz von etwas Ammoniak und Salpetersäure abgeschieden.

1. 0.1994 g Substanz: 0.0620 g $Ta_2O_5$, 0.1950 g AgCl.
2. 0.4569 g „ 0.1386 g $Ta_2O_5$, 0.4370 g AgCl.
0.1386 g „ 5.4 ccm N (18°, 740 mm).
0.1423 g „ 0.1950 g $CO_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Für $TaOCl_3.2(C_9H_7N.HCl).2C_2H_5OH$. | Ber.:[1] | Ta 24.9, | Cl 24.4, | N 3.86, | C 36.3 %. |
| 1. | Gef.: | Ta 25.5, | Cl 24.2 | — | — |
| 2. | Gef.: | Ta 24.8, | Cl 23.7, | N 4.4, | C 37.3 |

Ein einige Zeit aufbewahrtes Salz zeigte einen höheren Tantalgehalt: 0.1080 g Substanz: 0.0347 g $Ta_2O_5$, 26.1 % Ta, statt 25.5 % Ta.

### 2. Pyridinsalze.

a) $TaOCl_3.2(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$.

Bei der Darstellung dieses Salzes mufs jede Spur von Wasser ausgeschlossen werden. Man fügt auf 1 Mol. Tantalchlorid 10 Mol. Pyridin in absolut alkoholischer Salzsäure gelöst hinzu und bringt die Lösung sogleich in einen Exsiccator. Das Salz wird nur etwa $^1/_2$ Stunde darin getrocknet, da es sehr zersetzlich ist. Es bildet farblose, schmale, meist gerade abgeschnittene Täfelchen.

Analyse:

Da wegen der geringen in den hochmolekularen Verbindungen enthaltenen Menge Stickstoff durch eine volumetrische Stickstoffbestimmung die Frage, ob in den Körpern 1 oder $1^1/_2$ oder 2 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Tantaloxychlorid kommen, nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, haben wir bei diesen und den folgenden Salzen das Pyridin mit Natronlauge in verdünnte Salzsäure überdestilliert und dasselbe mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure entweder in das Pyridinsalz von dieser $(C_5H_5NH)_2PtCl_6$ oder in die Verbindung $PtCl_4.2C_5H_5N$ übergeführt, und diese auf Goochtiegeln bei 100° getrocknet und gewogen.

Das in Alkohol schwerlösliche Pyridinsalz der Platinchloridchlorwasserstoffsäure wird beim Erhitzen mit viel Wasser in die Verbindung $PtCl_4.2C_5H_5N$ verwandelt; hierbei geht das orangerote, krystallisierte Salz in ein gelbes Pulver über. Hat man wenig Platinchloridsalz, so wird dieses schon beim Eindampfen der Lösung in das Tetrachlorodipyridinplatin verwandelt. Bei gröfseren Mengen bleibt das Platinchloridsalz erhalten.

---

[1] Ta = 181 (Hinrichsen und Sahlbom, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 2600.

0.4344 g Substanz: 0.1554 g $Ta_2O_5$ = 29.3 % Ta, 0.5032 g AgCl = 28.6 % Cl.
0.1056 g eines 12 Stunden getrockneten Salzes lieferten: 0.0432 g $Ta_2O_5$ = 33.5 % Ta.
0.6008 g desselben Salzes gaben: 0.6148 g $(C_5H_5NH)_2.PtCl_6$ = 28.5 % Pyridin, wonach sich Ta : Pyridin = 1 : 1.95 verhält.

$TaOCl_3.2(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$. Ber.: Ta = 28.9 %, Cl = 28.3 %.
Gef.: Ta = 29.3 %, Cl = 28.6 %.

### b) $2TaOCl_3.3(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$.

Sind die Lösungen von Tantalchlorid und Pyridinchlorhydrat in alkoholischer Salzsäure nicht ganz wasserfrei, so trüben sie sich meist schon beim Vermischen und diese Trübung geht beim Stehen der Flüssigkeit im Exsiccator allmählich in das Salz über. Man bekommt es, wenn 1—10 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Tantalchlorid genommen werden. Dieses Salz erhält man am leichtesten und häufigsten von allen Pyridinsalzen. Es bildet feine, farblose, perlmutterglänzende, unregelmäſsige Blättchen.

1. 0.2034 g Substanz: 0.0856 g $Ta_2O_5$ = 34.5 % Ta, 0.2441 g AgCl = 29.7 % Cl.
2. 0.1004 g „ 0.0432 g $Ta_2O_5$ = 35.2 % Ta, 0.1194 g AgCl = 29.4 % Cl.
3. 0.1050 g eines 12 Stunden getrockneten Salzes lieferten: 0.0480 g $Ta_2O_5$ = 37.4 % Ta.
   0.2049 g desselben Salzes gaben: 0.1574 g $PtCl_4(C_5H_5N)_2$ = 24.5 % Pyridin, wonach sich verhalten: Ta : Pyridin = 2 : 3.

$2TaOCl_3.3(C_5H_5N.HCl).2C_2H_5OH$. Ber.: Ta = 34.6 %, Cl = 30.5 %.
1. Gef.: Ta = 34.5 %, Cl = 29.7 %.
2. Gef.: Ta = 35.2 %, Cl = 29.4 %.

### c) $Ta_2O_3Cl_4.4(C_5H_5N.HCl)$.

Zur Darstellung dieses Salzes bringt man Tantalchlorid und Pyridin im molekularen Verhältnis von 1 : 10 zusammen und konzentriert auf dem Wasserbade bis etwa auf die Hälfte der Flüssigkeit. Hierbei gelangt Wasserdampf in die Lösung, wodurch sich diese stark trübt, schlieſslich mit flockiger Ausscheidung. Man stellt nun nun in einen Exsiccator, worauf nach einigen Tagen die flockige Ausscheidung krystallinisch wird. Das Salz bildet kleine, farblose, gut ausgebildete 6seitige Säulchen, teilweise mit aufgesetzter Pyramide. Die Kryställchen werden rasch trübe und undurchsichtig.

1. 0.1915 g Substanz: 0.0836 g $Ta_2O_5$, 0.2100 g AgCl
   0.3027 g „ 0.2970 g $PtCl_4(C_5H_5N)_2$.
2. 0.1100 g „ 0.0475 g $Ta_2O_5$, 0.1110 g AgCl
   0.2195 g „ 0.2145 g $PtCl_4(C_5H_5N)_2$.

$Ta_2O_2Cl_4.4C_5H_5N.4HCl$. Ber.: Ta 35.7, Cl 28.0, Pyridin 31.2 %.
1. Gef.: Ta 35.8, Cl 27.1, Pyridin 31.3 %.
2. Gef.: Ta 35.4, Cl 25.0, Pyridin 31.2 %.

Tantalpentachlorid löst sich auch leicht in mit Salzsäure gesättigtem Eisessig. Als wir zu dieser Lösung eine solche von Chinolin und Pyridin in salzsaurem Eisessig hinzufügten, schieden sich sofort kompakte, nichtkrystallinische Niederschläge aus, die zwar den qualitativen Reaktionen zufolge chlorierte Tantalate vorstellten, die wir aber, da sie keine Gewähr für Einheitlichkeit boten, nicht quantitativ analysierten.

*Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität, 18. April 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1907.

# Über Verbindungen von Stannisulfat mit Metallsulfaten.

Von

R. F. Weinland und Hugo Kühl.

Der Sauerstoff von Salzen der Metallsäuren ist bekanntlich durch Schwefel oder Halogen ganz oder teilweise ersetzbar:

$SnO_3K_2$, $SnS_3K_2$, $SnCl_6K_2$
$SbO_3K$, $SbS_4K_3$, $SbCl_6K$[1]
$MoO_4K_2$, $MoO_2S_2K_2$, $MoS_4K_2$, $MoO_2Cl_4K_2$.[2]

Es erschien uns wahrscheinlich, dafs der Sauerstoff in diesen Salzen auch durch negative Reste, wie $SO_4$, vertreten werden könnte. Dies ist bis jetzt nur bei der Titansäure beobachtet, es existiert ein Salz der Formel $Ti(SO_4)_3K_2$,[3] sowie ein wasserhaltiges Salz derselben Zusammensetzung, $K_2Ti(SO_4)_3.3H_2O$,[4] und endlich zwei Salze, die sich vom Titanylsulfat $TiO(SO_4)$ ableiten: $3TiO(SO_4).2K_2SO_4.10H_2O$ und $TiO(SO_4).(NH_4)_2SO_4.H_2O$.[5] Wir fanden, dafs besonders die Stannate zu dieser Substitution des Sauerstoffs durch den Schwefelsäurerest $SO_4$ befähigt sind. Wir beobachteten sie bei einigen Alkalistannaten, beim Silberstannat, bei den Erdalkalistannaten,[6] dem Bleistannat, bei den Stannaten einiger seltener Erden, beim Wismutstannat, sowie beim Thoriumstannat. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

---

[1] Weinland und Feige, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 243.
[2] Weinland und Knöll, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 81.
[3] Warren, *Pogg. Ann.* **102** (1857), 451.
[4] Glatzel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 1829.
[5] Rosenheim und Schütte, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 250.
[6] Die Beobachtung der Erdalkalisulfatstannate veröffentlichten wir als vorläufige Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 2951.

| | |
|---|---|
| $Sn(SO_4)_2.K_2SO_4$ | $Sn(SO_4)_2.PbSO_4.3H_2O$ |
| $Sn(SO_4)_2.Rb_2SO_4$ | $Sn(SO_4)_2.CeH(SO_4)_2$ |
| $Sn(SO_4)_2.Ag_2SO_4.3H_2O$ | $Sn(SO_4)_2.LaH(SO_4)_2$ |
| $Sn(SO_4)_2.CaSO_4.3H_2O$ | $Sn(SO_4)_2.Y_2(SO_4)_3$ |
| $Sn(SO_4)_2.SrSO_4.3H_2O$ | $Sn(SO_4)_2.Th(SO_4)_2.2H_2O$ |
| $Sn(SO_4)_2.BaSO_4.3H_2O$ | $Sn(SO_4)_2.Bi\langle{}^{SO_4}_{OH}$. |

Diese Salze wurden mit Ausnahme derjenigen der seltenen Erden aus Lösungen von Zinnsäure und dem betreffenden Metallsulfat in konz. Schwefelsäure bei langsamem Abrauchen erhalten. Die der seltenen Erden wurden durch längeres Erhitzen ihrer Sulfate mit einer Lösung von Zinnsäure in Schwefelsäure dargestellt. Die zur Darstellung dieser Salze nötige *α*-Zinnsäure mufs in der Kälte entweder aus Natriumstannat durch verdünnte Schwefelsäure, oder aus Natriumstannichlorid durch verdünnte Kalilauge gefällt sein, mit kaltem Wasser gewaschen und in breiförmigem Zustande, am besten unter ammoniakhaltendem Wasser aufbewahrt werden. Die so dargestellte Säure löst sich leicht in konz. Schwefelsäure, und diese Lösung kann fast vollständig abgeraucht werden, ehe eine Abscheidung von Stannisulfat stattfindet.[1] Fällt man dagegen die Zinnsäure heifs, oder wäscht man in der Kälte gefällte mit heifsem Wasser, oder bewahrt man sie in dickbreiförmigem Zustande auf, so erhält man zwar noch eine Lösung in konz. Schwefelsäure (zuweilen ist die Lösung indessen unvollständig), aber beim Erhitzen dieser Lösung scheiden sich Stannisulfate ab in Form kleiner, prismatischer Krystalle und man erhält mit dieser Säure keine Verbindungen mit Metallsulfaten.

Was die Mengen betrifft, in denen Zinnsäure und Metallsulfat zur Darstellung der Salze zusammengebracht werden müssen, so ist es bei den Erdalkaliverbindungen, beim Blei- und Silbersalz gleichgültig, ob Stannisulfat und Metallsulfat in äquimolekularen Mengen genommen werden, oder ob eines der beiden im Überschufs vorhanden ist. Bei den Alkalisalzen, die erst bei sehr grofser Konzentration sich abscheiden, kann das Alkalisulfat in einem geringen Überschufs sein, nicht dagegen das Stannisulfat. Bei allen übrigen mufs ein Überschufs von Stannisulfat zugegen sein. Andere Salze, als die oben

[1] Die Verbindungen der Zinnsäure mit Schwefelsäure hat A. Ditte, *Compt. rend.* **104** (1887), 172, untersucht. Er erhielt folgende Sulfate:

$Sn(SO_4)_2.2H_2O$; $SnO(SO_4).H_2O$.

angegebenen, erhielten wir auf die beschriebene Weise nicht. Dies scheint uns von der Löslichkeit der Metallsulfate in konz. Schwefelsäure, sowie von der Basizität der betreffenden Metallhydroxyde abzuhängen. Diejenigen Metallsulfate, von denen wir Verbindungen mit Stannisulfat erhielten, waren entweder schwer löslich, oder ihre Hydroxyde starke Basen. Kalium- und Rubidiumsulfat sind zwar leicht löslich in konz. Schwefelsäure, man erhält die Doppelsulfate aber auch nur aus höchst konzentrierter Lösung; bei den anderen Alkalisulfaten ist dagegen die Löslichkeit so grofs, dafs ihre Verbindungen mit Stannisulfat, falls sie existieren, sich nicht krystallinisch ausscheiden. Antimonsulfat ist zwar schwer löslich in konz. Schwefelsäure und krystallisiert sehr gut, aber Antimonoxyd ist eine sehr schwache Base.

Die Salze sind zum Teil sehr gut krystallisiert, besonders die der Erdalkalimetalle und dasjenige des Bleis, welche schön ausgebildete, reguläre Würfel bilden.

Einige enthalten bemerkenswerter Weise Wasser, und zwar die ebengenannten regulär krystallisierenden Salze, sowie das Silber- und das Thoriumsalz, nicht dagegen die Alkalisalze. Dieses Wasser ist in allen sehr fest gebunden; z. B. verliert das Strontiumsalz bei 175° von den vorhandenen 9.9 % Wasser nur etwa 1 %, bei 210° nur 3.9 %. Wie wir ferner konstatierten, verflüchtigt sich der Rest erst bei Temperaturen, bei denen schon Schwefelsäuredämpfe auftreten.

Alle Salze werden durch Wasser zersetzt unter Abscheidung von Zinnsäure, die der Erdalkalisulfate und des Bleis aufserdem noch unter Abscheidung der betreffenden Sulfate. Die abgeschiedene Zinnsäure ist *a*-Zinnsäure, sie löst sich leicht in sehr verdünnten Mineralsäuren und Alkalien. Die Salze sind also Derivate der *a*-Zinnsäure. In Salzsäure lösen sich alle mit Ausnahme des Blei- und Bariumsalzes. Da die Salze in Wasser unlöslich sind oder davon zersetzt werden, lassen sie sich leider nicht weiter untersuchen.

Was die Konstitution dieser Salze betrifft, so kann man sie nach WERNER[1] als Anlagerungsverbindungen ansehen. Man wird sie dann als Stannate auffassen, deren Sauerstoff durch $SO_4$ ersetzt ist, und zwar leiten sich die einen von der Säure $SnO_3H_2$ ab, bei den anderen ist es fraglich, ob sie Derivate dieser Säure oder der

[1] Neuere Anschauungen, Braunschweig 1905.

Säure $SnO_4H_4$ sind. Von der Säure $SnO_3H_2$ leiten sich das Kalium- und Rubidiumsalz ab, sowie das Silber- und Bleisalz und die Erdalkalisulfatsalze:

| | |
|---|---|
| $SnO_3K_2$ | $Sn(SO_4)_3K_2$ |
| $SnO_3Rb_2$ | $Sn(SO_4)_3Rb_2$ |
| $SnO_3Ca$ | $Sn(SO_4)_3Ca.3H_2O$ |
| $SnO_3Sr$ | $Sn(SO_4)_3Sr.3H_2O$ |
| $SnO_3Ba$ | $Sn(SO_4)_3Ba.3H_2O$ |
| $SnO_3Pb$ | $Sn(SO_4)_3Pb.3H_2O$ |
| $SnO_3Ag_2$ | $Sn(SO_4)_3Ag_2.3H_2O$. |

Die Stannierdalkalisulfate, das Blei- und Silbersalz, enthalten wie das Kalium- und Natriumstannat 3 Mol. Wasser. Bei diesen Salzen haben BELLUCCI und PARAVANO[1] nachgewiesen, dafs das Wasser zur Konstitution gehört, es entweicht erst bei starkem Erhitzen und unter Zerfall der Salze. Da das Wasser der Stannisulfatdoppelsalze auch erst bei höherer Temperatur entweicht, so halten wir es für wahrscheinlich, dafs es gleichfalls an der Konstitution beteiligt ist. BELLUCCI und PARAVANO formulieren die Alkalisalze als Chlorostannate, deren Chlor durch 6 Hydroxylgruppen ersetzt ist:

$$SnO_3K_2.3H_2O = Sn(OH)_6K_2 .$$

Dementsprechend müfste man die wasserhaltigen Stannisulfatsalze schreiben:

$$Sn(SO_4)_3Ca.3H_2O = Sn[(SO_4H)_3(OH)_3]Ca$$
$$Sn(SO_4)_3Ag_2.3H_2O = Sn[(SO_4H)_3(OH)_3]Ag_2 .$$

Da auch das Thoriumsalz sein Wasser erst bei höherer Temperatur und nicht ohne Zersetzung abgibt, wird man das Wasser als zur Konstitution des Salzes gehörend rechnen müssen. In diesem Falle kommt ihm folgende Formel zu:

$$Sn \begin{bmatrix} (SO_4)_2 \\ (SO_4H)_2 \\ (OH)_2 \end{bmatrix} Th .$$

In allen diesen wasserhaltigen Salzen ist hiernach die WERNERsche Forderung der Koordinationszahl 6 erfüllt.

Die sauren Salze vom Cer und Lanthan der Zusammensetzung

[1] *Z. anorg. Chem.* 45 (1905), 142.

$Sn(SO_4)_2.CeH(SO_4)_2$ und $Sn(SO_4)_2.LaH(SO_4)_2$ kann man sowohl von der Säure $SnO_3H_2$ ableiten:

$$Sn(SO_4)_3Ce^{III}SO_4H,$$

oder sie als saure Salze der Säure $SnO_4H_4$ betrachten:

$$Sn(SO_4)_4LaH.$$

Vierwertiges Cer bildet mit seltenen Erden nach B. BRAUNER[1] analog zusammengesetzte Salze, z. B. das Lanthansalz $Ce^{IV}(SO_4)_4LaH.12H_2O$; sie unterscheiden sich von den obigen durch ihren Wassergehalt.

Das Yttriumsalz $Sn(SO_4)_2.Y_2(SO_4)_3$ kann man sowohl als $Sn(SO_4)_3\langle^{Y-SO_4}_{Y-SO_4}$, wie als $Sn(SO_4)_4\langle^{Y}_{Y}\rangle SO_4$ formulieren.

Das Wismutsalz hatten wir oben (S. 245) als $Sn(SO_4)_2.Bi(OH)SO_4$ geschrieben. Es geschah dies lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit, welche Konstitution ihm zukommt, läfst sich nicht angeben.

## Experimenteller Teil.

### 1. Calciumsalz, $Sn(SO_4)_3Ca.3H_2O$.

Es wurden einerseits 5.1 g schwefelsaurer Kalk, der aus einer siedenden Chlorcalciumlösung frisch gefällt war, in etwa 100 ccm konz. Schwefelsäure in der Hitze gelöst, andererseits 22.5 g wasserhaltige Zinnsäure mit 20 % $SnO_2$ in etwa 150 ccm Schwefelsäure in der Kälte. Beide Lösungen wurden gemischt und durch Abrauchen der Säure konzentriert, bis sich Krystalle ausschieden.

Das Salz bildet farblose, sehr gut ausgebildete, reguläre Würfel.[2] Von anhaftender Schwefelsäure wird das Salz (und die folgenden) zum Teil durch Aufstreichen auf Ton befreit, der Rest mufs durch Abschlämmen mit Aceton beseitigt werden.

Analyse.

Bei diesem und den folgenden Salzen, mit Ausnahme des Blei- und Wismutsalzes, wurde das Zinn aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das erhaltene Schwefelzinn in Zinndioxyd übergeführt. Im Filtrat wurde das positive Metall und die Schwefelsäure nach bekannten Methoden gefällt.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 261.

[2] Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. PLIENINGER.

I. 0.4265 g Substanz: 0.1255 g $SnO_2$, 0.0469 g CaO. — 0.3675 g Substanz: 0.5168 g $BaSO_4$. — 1.052 g Substanz (mit Bleioxyd erhitzt): 0.1241 g $H_2O$.

II. 0.375 g Substanz: 0.112 g $SnO_2$, 0.0436 g CaO. — 0.2879 g Substanz: 0.404 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_3Ca.3H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 23.7 | Ca 8.0 | $SO_4$ 57.5. |
| Gef.: | Sn 23.2 23.5 | Ca 7.9 8.1 | $SO_4$ 57.8 57.8. |
| Ber.: | $H_2O$ 10.8 | | |
| Gef.: | $H_2O$ 11.8 | | |

## 2. Strontiumsalz, $Sn(SO_4)_3Sr.3H_2O$.

Dieses Salz entspricht der Calciumverbindungen in Darstellung und Form völlig.

Analyse.

I. 0.147 g Substanz: 0.0504 g $SrSO_4$, 0.0409 g $SnO_2$. — 0.6055 g Substanz: 0.7797 g $BaSO_4$.

II. 0.4275 g Substanz: 0.144 g $SrSO_4$, 0.1158 g $SnO_2$. — 0.3005 g Substanz: 0.3828 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_3Sr.3H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 21.7 | Sr 16.0 | $SO_4$ 52.5. |
| Gef.: | Sn 22.2 21.3 | Sr 16.4 16.1 | $SO_4$ 53.0 52.4. |

1.184 g des Salzes verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 175° 0.0115 g $H_2O$ und sodann bei 210° noch 0.0350 g $H_2O$ = 3.9 %; berechnet sind 9.85 % $H_2O$.

## 3. Bariumsalz, $Sn(SO_4)_3Ba.3H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde frisch gefälltes Bariumsulfat verwendet, da dieses sich viel leichter in Schwefelsäure löst, als das käufliche Präparat. Die Verbindung bildet wie die vorhergehenden Salze reguläre Würfel. Erwärmt man sie mit Salzsäure, so scheidet sich das gesamte Barium als Sulfat ab, während die Zinnsäure in Lösung geht.

Analyse:

0.463 g Substanz: 0.177 g $BaSO_4$ (Bariumbestimmung). — 0.4331 g Substanz: 0.1077 g $SnO_2$.

0.546 g Substanz: 0.6415 g $BaSO_4$ (Schwefelsäurebestimmung).

$Sn(SO_4)_3Ba.3H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 19.9 | Ba 23.0 | $SO_4$ 48.1. |
| Gef.: | Sn 19.6 | Ba 22.5 | $SO_4$ 48.3. |

## 4. Bleisalz, $Sn(SO_4)_3Pb.3H_2O$.

Das Bleistannisulfat wurde wie die analogen Verbindungen der Erdalkalimetalle dargestellt (das Bleisulfat mufs frisch gefällt sein). Es krystallisiert wie diese in schönen, regulären Würfeln.

Analyse.

0.4315 g Substanz: 0.099 g $SnO_2$, 0.1954 g $PbSO_4$, 0.456 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_3Pb.3H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 17.8 | Pb 31.0 | $SO_4$ 43.1. |
| Gef.: | Sn 18.1 | Pb 30.9 | $SO_4$ 43.5. |

### 5. Silbersalz, $Sn(SO_4)_3Ag_2.3H_2O$.

Bei der Darstellung dieses Salzes kann man auf 1 Mol. Silbersulfat 1—2 Mol. Zinnsäure in konz. Schwefelsäure lösen. Vermischt man die konzentrierten Lösungen beider, so erhält man das Salz, da es schwer löslich ist, fast sofort. Es bildet feine, farblose Nadeln.

Analyse.

I. 0.2925 g Substanz: 0.0675 g $SnO_2$, 0.3035 g $BaSO_4$, 0.1214 g AgCl.
II. 0.5255 g Substanz: 0.1154 g $SnO_2$, 0.5512 g $BaSO_4$, 0.2168 g AgCl.
III. 0.4525 g Substanz: 0.1871 g AgCl.

$Sn(SO_4)_3Ag_2.3H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 17.61 | Ag 31.25 | $SO_4$ 42.61. |
| Gef.: | Sn 18.16 17.2 | Ag 31.25 31.05 31.11 | $SO_4$ 42.69 43.15. |

### 6. Kaliumsalz, $Sn(SO_4)_3K_2$.

Bei der Darstellung dieses Salzes wendet man auf 1—1.5 Mol. Kaliumsulfat 1 Mol. Zinnsäure an. Da das Salz leicht löslich ist, mufs man bis zur zähen Sirupdicke einengen, um eine Krystallisation zu erreichen. Das Salz bildet sehr feine Nadeln.

Analyse.

I. 0.637 g Substanz: 0.2030 g $SnO_2$, 0 921 g $BaSO_4$. — 0.5875 g Substanz: 0.2071 g $K_2SO_4$.

II. 0.341 g Substanz: 0.1075 g $SnO_2$, 0.494 g $BaSO_4$. — 0.4255 g Substanz: 0.1522 g $K_2SO_4$.

$Sn(SO_4)_3K_2$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 24.38 | K 16.16 | $SO_4$ 59.46. |
| Gef.: | Sn 25.01 24.84 | K 15.83 16.10 | $SO_4$ 59.58 59.62. |

### 7. Rubidiumsalz, $Sn(SO_4)_3Rb_2$.

Dieses Salz wurde wie das des Kaliums erhalten. Es krystallisiert besser als dieses, die Krystalle zeigten unter dem Mikroskop die Form sechsseitiger Blättchen.

Analyse.

I. 0.545 g Substanz: 0.1382 g $SnO_2$, 0.6617 g $BaSO_4$. — 0.3525 g Substanz: 0.1616 g $Rb_2SO_4$.

II. 0.4655 g Substanz: 0.1191 g $SnO_2$, 0.5685 g $BaSO_4$. — 0.2185 g Substanz: 0.0998 g $Rb_2SO_4$.

$Sn(SO_4)_3Rb_2$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: Sn 20.59 | | Rb 29.58 | | $SO_4$ 49.83. | | |
| Gef.: Sn 20.44 | 20.16 | Rb 29.35 | 29.25 | $SO_4$ 49.95 | 50.24. | |

### 8. Cersalz, $Sn(SO_4)_4CeH$.

Da Cerosulfat, sowie Lanthan-, Yttrium- und Thorsulfat in konz. Schwefelsäure sehr schwer löslich sind, wurde bei der Darstellung dieses Salzes, sowie der anderen, so verfahren, daſs die betreffenden Sulfate längere Zeit, etwa 2 Stunden, mit einer Lösung von Zinnsäure in konz. Schwefelsäure erhitzt wurden. Hierbei bilden sich die Salze. Es müssen auf 1 Mol. Sulfat mindestens 2 Mol. Zinnsäure genommen werden. Das Cersalz ist ein farbloses, mikrokrystallinisches Pulver. Es löst sich in sehr verdünnter Salzsäure.

Analyse.

Das Cer wurde (im Filtrate vom Zinn) mit Ammoniak gefällt, die Fällung digerierend mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, abermals digerierend gewaschen, endlich durch Glühen in Cerioxyd verwandelt.

I. 0.171 g Substanz: 0.042 g $SnO_2$, 0.0445 g $CeO_2$, 0.2565 g $BaSO_4$.
II. 0.3935 g Substanz: 0.0946 g $SnO_2$, 0.102 g $CeO_2$, 0.5701 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_4CeH$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: Sn 18.47 | | Ce 21.77 | | $SO_4$ 59.60. | |
| Gef.: Sn 18.7 | 18.95 | Ce 20.5 | 21.1 | $SO_4$ 59.62 | 59.6. |

### 9. Lanthansalz, $Sn(SO_4)_4LaH$.

Dieses Salz bildet sehr kleine, sechsseitige Täfelchen.

Analyse.

I. 0.351 g Substanz: 0.0825 g $SnO_2$, 0.0837 g $La_2O_3$, 0.4975 g $BaSO_4$.
II. 0.290 g Substanz: 0.0675 g $SnO_2$, 0.069 g $La_2O_3$, 0.4145 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_4LaH$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: Sn 18.51 | | La 21.12 | | $SO_4$ 59.73. | |
| Gef.: Sn 18.52 | 18.35 | La 20.34 | 20.29 | $SO_4$ 58.31 | 58.8. |

### 10. Yttriumsalz, $Sn(SO_4)_3.Y_2(SO_4)_3$.

Das Salz ist mikrokrystallinisch.

Analyse.

Da bei der Abscheidung von Yttriumhydroxyd mit Ammoniak etwas Schwefelsäure als basisches Salz mitgefällt wird, wurde die Schwefelsäure auch direkt bei Gegenwart des Yttriums bestimmt.

I. 0.544 g Substanz: 0.1095 g $SnO_2$, 0.155 g $Y_2O_3$, 0.825 g $BaSO_4$.
II. 0.3965 g Substanz: 0.0781 g $SnO_2$, 0.6030 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_2.Y_2(SO_4)_3$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 15.32 | | Y 22.91 | | $SO_4$ 61.78. | |
| Gef.: | Sn 15.86 | 15.52 | Y 22.44 | | $SO_4$ 62.39 | 62.57. |

### 11. **Thorsalz**, $Sn(SO_4)_4Th.2H_2O$.

Dieses Salz ist interessant durch seinen Gehalt von 2 Mol. Wasser. Es krystallisiert in feinen Nadeln.

Analyse.

I. 0.3055 g Substanz: 0.0599 g $SnO_2$, 0.1046 g $ThO_2$, 0.3375 g $BaSO_4$.
II. 0.3295 g Substanz: 0.0649 g SnO, 0.1134 g $ThO_2$, 0.4001 g $BaSO_4$.
III. 0.4235 g Substanz: 0.1468 g $ThO_2$.

$Sn(SO_4)_4Th.2H_2O$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 15.42 | | Th 30.16 | | | $SO_4$ 49.77. |
| Gef.: | Sn 15.45 | 15.52 | Th 30.1 | 30.25 | 30.16 | $SO_4$ 50.3 49.95. |

### 12. **Wismutsalz**, $Sn(SO_4)_3Bi(OH)$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden auf 1 Mol. Wismutoxyd 1.5 Mol. Zinnsäure genommen. Es krystallisiert in schönen Blättchen von rhombischem Umrifs.

Analyse:

I. 0.425 g Substanz: 0.1015 g $SnO_2$, 0.1421 g $Bi_2O_3$, 0.476 g $BaSO_4$.
II. 0.5205 g Substanz: 0.1225 g $SnO_2$, 0.188 g $Bi_2O_3$, 0.5795 g $BaSO_4$.

$Sn(SO_4)_3Bi(OH)$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber.: | Sn 18.87 | | Bi 33.07 | | $SO_4$ 45.36 | |
| Gef.: | Sn 18.82 | 18.55 | Bi 32.77 | 33.15 | $SO_4$ 46.08 | 45.8. |

*Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 6. Mai 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1907.

# Über Verbindungen des Titansulfats mit Erdalkalisulfaten.

Von

R. F. Weinland und Hugo Kühl.

Titanate, deren Sauerstoff ganz oder teilweise durch den Rest $SO_4$ ersetzt ist, kennt man bis jetzt vom Kalium- und Ammoniumtitanat.

Es sind die folgenden:

$$Ti(SO_4)_3K_2,$$ [1]

ferner ein wasserhaltiges Salz derselben Zusammensetzung:

$$Ti(SO_4)_3K_2.3H_2O$$ [2]

und endlich zwei Salze, die sich vom Titanylsulfat $TiO(SO_4)$ ableiten:

$$3TiO(SO_4).2K_2SO_4.10H_2O,$$ [3]

$$TiO(SO_4).(NH_4)_2SO_4.H_2O.$$

In der vorangehenden Abhandlung haben wir mitgeteilt, daſs Stannisulfat mit den Erdalkalisulfaten gut krystallisierende, besonders charakteristische Verbindungen liefert. Wir haben nun gefunden, daſs auch das Titansulfat befähigt ist, sich mit Erdalkalisulfaten zu verbinden. Die erhaltenen Salze sind im Gegensatz zu den Stannisalzen wasserfrei. Dem Calcium- und Strontiumsalz kommt die Zusammensetzung $Ti(SO_4)_2.CaSO_4$, bzw. $Ti(SO_4)_2.SrSO_4$ zu, während das Bariumsalz die Formel $2BaSO_4.3Ti(SO_4)_2$ besitzt.

Das Calcium- und Strontiumsalz bilden farblose, glänzende, sehr gut ausgebildete, kleine, würfelförmige Krystalle, die, nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Professor Dr. Sommerfeldt, pseudokubisch sind.

---

[1] Warren, *Pogg. Ann.* **102** (1857), 451.

[2] Glatzel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9** (1876), 1829.

[3] Rosenheim und Schütte, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 250.

| | $MoO_3$ | $SO_3$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 39.44 | 32.86 | 12.91 |
| Gef.: | 39.20 | 32.55 | 12.45 |
| | 39.65 | 32.75 | 12.80 |
| | 39.88 | 32.77 | 12.88 |
| | 39.38 | 32.65 | 12.95 |
| | 39.75 | 32.95 | 12.90 |
| | 39.54 | 32.95 | 12.50 |
| | 39.40 | 32.75 | 12.85 |
| | 39.50 | | |

*Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 6. Mai 1907.*

**Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1907.**

**Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold.**



Fig. 1.
5,1% Ni V. 60.

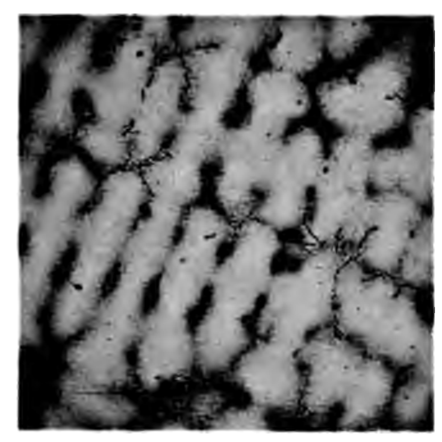


Fig. 2
66,07% Ni V. 60.



Fig. 3.
30,35% Ni V. 60.

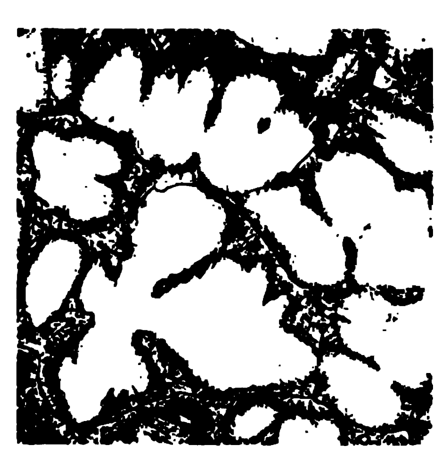


Fig. 4.
50,35% Ni V. 60.



Fig. 5.
42,91% Au V. 15.

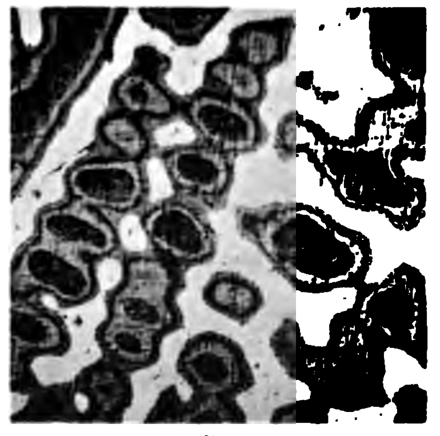


Fig. 6.
25% Au V. 90.

...ow u. *Zemmcžužniy.*

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

# Über Verbindungen von Antimonsulfat mit Erdalkalisulfaten und mit Silbersulfat.

Von

Hugo Kühl.

Verbindungen von Antimonsulfat mit Alkalisulfaten hat A. Gutmann[1] zuerst dargestellt. Er erhielt vom Kalium, Natrium und Ammonium identisch zusammengesetzte Salze der Formel: $(SO_4)_2SbK(Na, NH_4)$. S. Metzl[2] bestätigte diesen Befund Gutmanns.

Nachdem ich in Gemeinschaft mit Herrn Prof. R. Weinland (siehe die vorhergehenden Abhandlungen) beobachtet hatte, dafs Stannisulfat und Titansulfat mit Erdalkalisulfaten zu ausgezeichnet krystallisierten Verbindungen sich vereinigen, untersuchte ich, ob auch das Antimonsulfat hierzu befähigt sei. Ich fand, dafs es in der Tat sich mit den Erdalkalisulfaten zu verbinden vermag und aufserdem konstatierte ich, dafs es auch mit Silbersulfat eine den obengenannten Alkalisalzen analoge Silberverbindung liefert. — Da Antimonsulfat sich aus konzentrierter Schwefelsäure leicht abscheidet, so mufs bei der Darstellung der Salze stets ein Überschufs des positiven Metalles vorhanden sein.

Im Gegensatz zu den Alkalisalzen enthalten das Calcium-, Strontium- und Bariumsalz auffallenderweise 6 Mol. Wasser, es kommt ihnen die Formel zu: $Sb_2(SO_4)_4Ca(Sr, Ba).6H_2O$. Dieses Wasser verflüchtigte sich bei längerem Erhitzen auf 110—120° vollständig.

Auch die Stannisulfat-Erdalkalisulfate enthielten Wasser, dieses war aber viel fester gebunden. Die Salze werden von Wasser unter Abscheidung von basischen Antimonsulfaten und Erdalkalisulfaten zersetzt.

---

[1] *Archiv d. Pharm.* 236 (1898), 477.
[2] *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 140.

### 1. Calciumsalz, $Sb_2(SO_4)_4Ca.6H_2O$.

Zur Darstellung löst man einerseits 3 g Antimonoxyd in etwa 150 ccm konz. Schwefelsäure in der Hitze, andererseits 4 g Calciumsulfat (auf 1 Mol. $Sb_2O_3$ 2 Mol. $CaSO_4.2H_2O$) in etwa 80 ccm Schwefelsäure und konzentriert die vereinigten Lösungen durch Abrauchen. Sobald die Ausscheidung des Salzes beginnt, läfst man erkalten, worauf das Salz in guter Ausbeute auskrystallisiert. Man befreit es durch Pressen zwischen Ton von der Mutterlauge. Es bildet seidenglänzende, feine Nadeln.

Analyse.

I. 0.6371 g Substanz: 0.2789 g $Sb_2S_3$, 0.045 g CaO, 0.772 g $BaSO_4$. — 0.6395 g Substanz: 0.092 g $H_2O$ (bei 3 stündigem Erhitzen auf 110—115°).

II. 0.428 g Substanz: 0.1753 g $Sb_2S_3$, 0.0305 g CaO, 0.5154 g $BaSO_4$.

$Sb_2(SO_4)_4Ca.6H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber.: | 31.12 Sb, | 5.19 Ca, | 49.71 $SO_4$, | 13.98 $H_2O$. |
| Gef.: | 31.26 „ | 5.05 „ | 49.85 „ | 14.38 „ |
| | 29.95 „ | 5.00 „ | 49.54 „ | |

### 2. Strontiumsalz, $Sb_2(SO_4)_4Sr.6H_2O$.

Das Strontiumsalz wurde wie das Calciumsalz dargestellt und bildet wie dieses seidenglänzende Nadeln.

Analyse.

I. 0.1925 g Substanz: 0.0438 g $SrSO_4$, 0.0799 g $Sb_2S_3$, 0.2185 g $BaSO_4$. — 0.5110 g Substanz: 0.06 g $H_2O$ bei 3 stündigem Erhitzen auf 110° und ferner 0.012 g $H_2O$ bei 2 stündigem Erhitzen auf 120°.

II. 0.521 g Substanz: 0.1149 g $SrSO_4$, 0.2137 g $Sb_2S_3$, 0.5939 g $BaSO_4$.

$Sb_2(SO_4)_4Sr.6H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber.: | 29.32 Sb, | 10.69 Sr, | 46.83 $SO_4$, | 13.16 $H_2O$. |
| Gef.: | 29.65 „ | 10.86 „ | 46.7 „ | 14.09 „ |
| | 29.56 „ | 10.52 „ | 46.95 „ | |

### 3. Bariumsalz, $Sb_2(SO_4)_4Ba.6H_2O$.

Man verfährt bei der Darstellung dieses Salzes wie bei den vorhergehenden. Es bildet sehr feine Nadeln.

Analyse.

I. 0.353 g Substanz: 0.0945 g $BaSO_4$ (Bariumbestimmung), 0.2820 g $BaSO_4$ (Schwefelsäurefällung), 0.134 g $Sb_2S_3$.

II. 0.389 g Substanz: 0.1033 g $BaSO_4$ (Bariumbestimmung), 0.3137 g $BaSO_4$ (Schwefelsäurebestimmung), 0.1495 g $Sb_2S_3$.

$Sb_2(SO_4)_4Ba.6H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 15.80 Ba, | 27.64 Sb, | 44.15 $SO_4$. |
| Gef.: | 15.76 „ | 27.11 „ | 43.88 „ |
| | 15.60 „ | 27.45 „ | 44.10 „ |

### 4. Silbersalz, $Sb(SO_4)_2Ag$.

Man löst 2.2 g Silber, entsprechend 2 $^1/_{100}$ At., in etwa 150 ccm konz. Schwefelsäure und 2.9 g Antimonoxyd, entsprechend 1 $^1/_{100}$ Mol. $Sb_2O_3$, in 150 ccm konz. Schwefelsäure, vereinigt beide Lösungen und konzentriert. Noch in der Hitze scheidet sich aus der sehr konzentrierten Lösung das Salz aus. Von diesem mufs die heifse Mutterlauge abgegossen werden, da sich bei ihrem Erkalten nicht einheitliche Krystallisationen abscheiden. Das Salz bildet schöne, farblose, würfelähnliche, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Professor Dr. SOMMERFELDT doppeltbrechende Krystalle.

Analyse.

Das Silber wurde aus der weinsauren Lösung des Salzes mit sehr wenig Salzsäure abgeschieden.

I. 1.236 g Substanz: 0.4025 g AgCl, 0.4805 g $Sb_2S_3$, 1.3425 g $BaSO_4$.
II. 0.539 g Substanz: 0.1833 g AgCl, 0.2132 g $Sb_2S_3$, 0.6030 g $BaSO_4$.

$Sb(SO_4)_2Ag$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 25.69 Ag, | 28.61 Sb, | 45.70 $SO_4$. |
| Gef.: | 25.09 „ | 28.42 „ | 45.70 „ |
| | 25.60 „ | 28.25 „ | 46.03 „ |

*Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 6. Mai 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1907.

# Über Verbindungen von Molybdänaten mit Sulfaten.

Von

R. F. Weinland und Hugo Kühl.

Fügt man zu einer Lösung von Ammoniummolybdänat Schwefelsäure, so löst sich nach Zusatz einer gewissen Menge davon die ausgeschiedene Molybdänsäure wieder auf.[1] Läfst man diese Lösungen über Schwefelsäure stehen, so erhält man gut krystallisierte Ausscheidungen, welche Molybdänsäure und Schwefelsäure und Ammonium enthalten. Wir fanden, dafs, wenn man auf 1 Mol. Molybdänsäure 5—8 Mol. Schwefelsäure hinzufügt, die durchaus einheitlichen Krystallisationen die Zusammensetzung $3SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.10H_2O$ besitzen. Ein diesem Ammoniumsalz analoges Kaliumsalz erhält man, wenn man Kaliummolybdänatlösungen mit denselben Mengen Schwefelsäure versetzt. Fügt man weniger als 5 oder mehr als 8 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure hinzu, so erhält man zwar auch Körper, die gleichzeitig Schwefelsäure und Molybdänsäure enthalten, deren Analyse aber zu so komplizierten Formeln führt, dafs man sie als Gemenge ansehen mufs.

Anders zusammengesetzte Sulfatmolybdänate erhält man durch Auflösen des von Schultz-Sellack entdeckten Molybdänsulfats $MoO_2SO_4$ in konzentrierten Lösungen von Kalium-, bzw. Ammoniumsulfat. Aus einer Lösung von 1 Mol. Molybdänsulfat in einer gesättigten Lösung von 1 Mol. Kaliumsulfat krystallisiert ein Salz der Zusammensetzung $SO_3.2MoO_3.K_2O.6H_2O$ aus. Löst man dagegen die doppelte Menge Molybdänsulfat in der Kaliumsulfatlösung (mehr löst sich überhaupt nicht), so erhält man dasselbe Salz mit nur 2 Mol. $H_2O$.

---

[1] Es sei hier nebenbei bemerkt, dafs diese schwefelsaure Molybdänsäurelösung zum Nachweis von Phosphorsäure neben phosphoriger Säure sehr geeignet ist, wozu bekanntlich die gewöhnliche salpetersaure Molybdänsäurelösung nicht gebraucht werden kann.

Aus Lösungen von Molybdänsulfat in Ammoniumsulfat erhält man die beiden folgenden, dem Kaliumsalz bis auf den Wassergehalt gleich zusammengesetzten Salze:

$$SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.4H_2O, \text{ resp. } 9H_2O.$$

Alle diese Verbindungen bilden seidenglänzende, feine Nadeln, die Neigung haben, zu kugelförmigen Aggregaten zu verwachsen. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von Molybdänsäure zersetzt. Da sie aus Lösungen sehr verschiedener Zusammensetzung auskrystallisieren, können sie nicht als isomorphe Mischungen von Sulfaten mit Molybdänaten angesehen werden. Man mufs sie vielmehr zu den zahlreichen Verbindungen rechnen, welche z. B. die Phosphate, Arsenate, Nitrate, Jodate mit Sulfaten, Chromaten, Telluraten, Molybdänaten bilden. Bemerkenswert an ihnen ist, dafs hier Salze zweier Säuren desselben Typus sich miteinander vereinigen. In der Regel bilden derartige Verbindungen Salze von Säuren verschiedenwertiger Elemente, wie die oben genannten.

In der 6. Gruppe der Elemente waren bisher derartige Verbindungen von Salzen der höchsten Säuren nicht bekannt, dagegen kennt man von der 5. Gruppe Vanadinphosphate und Vanadinarsenate und von Säuren gleichwertiger Elemente die Jodatphosphate.

## Experimenteller Teil.

### 1. $SO_3.2MoO_3.K_2O.2H_2O$, resp. $6H_2O$.

Diese beiden Salze und die entsprechenden[1] vom Ammonium erhielten wir wie erwähnt aus Lösungen von Molybdänsulfat in konzentrierten Lösungen von Kaliumsulfat, bezw. Ammoniumsulfat. Das Molybdänsulfat stellten wir nach SCHULTZ-SELLACK[2] durch Auflösen von Molybdänsäure in konz. Schwefelsäure dar. Das Salz mit $6H_2O$ scheidet sich aus einer Lösung aus, die auf 1 Mol. $K_2SO_4$ 1 Mol. $MoO_2SO_4$ enthält, dasjenige mit $2H_2O$ aus einer solchen, die auf 1 Mol. $K_2SO_4$ 2 Mol. $MoO_2SO_4$ enthält.

Sie bilden seidenglänzende, farblose, an der Luft sich blaufärbende, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Analyse.

Fällt man die Schwefelsäure bei Gegenwart von Molybdänsäure in saurer Lösung mit Chlorbarium, so wird molybdänsaurer Baryt mit niedergerissen.

[1] Bis auf den Wassergehalt.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 4 (1871), 14.

Man fällt daher die Molybdänsäure zuerst aus der Lösung des Ammoniumsulfomolybdänats[1] mit verdünnter Salzsäure als Molybdäntrisulfid und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure.

1. Salz mit $2H_2O$.

I. 0.4415 g Substanz: 0.2556 g $MoO_3$, 0.1544 g $BaSO_4$. — 0.747 g Substanz: 0.3493 g $K_2SO_4$.

II. 0.4855 g Substanz: 0.280 g $MoO_3$, 0.2275 g $BaSO_4$. — 0.573 g Substanz: 0.1965 g $K_2SO_4$.

$SO_3.2MoO_3.K_2O.2H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 57.8 $MoO_3$, | 16.06 $SO_3$, | 18.92 $K_2O$. |
| Gef.: | 57.89 „ | 15.97 „ | 18.91 „ |
| | 57.65 „ | 16.10 „ | 18.55 „ |

2. Salz mit $6H_2O$.

I. 0.3575 g Substanz: 0.178 g $MoO_3$, 0.146 g $BaSO_4$. — 0.6250 g Substanz: 0.1884 g $K_2SO_4$.

II. 0.2225 g Substanz: 0.1126 g $MoO_3$, 0.0896 g $BaSO_4$. — 0.296 g Substanz: 0.0894 g $K_2SO_4$.

$SO_3.2MoO_3.K_2O.6H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 50.05 $MoO_3$, | 14.08 $SO_3$, | 16.54 $K_2O$. |
| Gef.: | 49.75 „ | 14.20 „ | 16.36 „ |
| | 50.61 „ | 13.81 „ | 16.34 „ |

### 2. $SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.4H_2O$, resp. $9H_2O$.

Diese Salze erhält man wie die beschriebenen Kaliumsalze mittels Ammoniumsulfats, und zwar das wasserreichere aus der molybdänsulfatärmeren Lösung.

Analyse.

1. Salz mit $4H_2O$.

I. 0.331 g Substanz: 0.2235 g $MoO_3$, 0.130 g $BaSO_4$. — 0.5625 g Substanz: 22.2 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

II. 0.428 g Substanz: 0.2520 g $MoO_3$, 0.1732 g $BaSO_4$. — 1.257 g Substanz: 48.1 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

III. 0.5705 g Substanz: 0.3453 g $MoO_3$, 0.2832 g $BaSO_4$. — 0.895 g Substanz: 33.4 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

$SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.4H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 58.54 $MoO_3$, | 16.26 $SO_3$, | 10.37 $(NH_4)_2O$ |
| Gef.: | 58.8 „ | 16.16 „ | 10.25 „ |
| | 58.89 „ | 16.65 „ | 9.95 „ |
| | | 17.02 „ | 9.69 „ |

2. Salz mit $9H_2O$.

I. 0.275 g Substanz: 0.1379 g $MoO_3$, 0.1114 g $BaSO_4$. — 0.9715 g Substanz: 33.4 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

[1] Zu dessen Bildung erwärmt man das Salz einige Zeit mit Schwefelammon.

II. 0.389 g Substanz: 0.1931 g $MoO_3$, 0.1583 g $BaSO_4$. — 1.1255 g Substanz: 40.1 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

III. 0.458 g Substanz: 0.2231 g $MoO_3$, 0.1830 g $BaSO_4$. — 0.6255 g Substanz: 22 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

IV. 0.4915 g Substanz: 0.2435 g $MoO_3$, 0.1961 g $BaSO_4$. — 0.8875 g Substanz: 31.6 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

$SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.9H_2O.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 49.48 $MoO_3$, | 13.75 $SO_3$, | 8.94 $(NH_4)_2O$. |
| Gef.: | 50.14 „ | 13.92 „ | 8.40 „ |
| | 49.64 „ | 13.54 „ | 9.48 „ |
| | 49.25 „ | 13.85 „ | 9.15 „ |
| | 49.45 „ | 13.68 „ | 9.23 „ |

### 3. $3SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.10H_2O.$

Man erhält dieses Salz aus Lösungen des gewöhnlichen Ammoniummolybdänates $7MoO_3.3(NH_4)_2O.4H_2O$, welche mit soviel Schwefelsäure versetzt sind, daſs auf 1 Mol. Molybdänsäure 5—8 Mol. Schwefelsäure kommen. Wir lösten 8.5 g Ammoniummolybdänat in 50 ccm Wasser und fügten die jeweils berechnete Menge Schwefelsäure hinzu. Setzt man mehr als 8 oder weniger als 5 Mol. Schwefelsäure hinzu auf 1 Mol. Molybdänsäure, so erhält man zwar auch Abscheidungen, die gleichzeitig Schwefelsäure und Molybdänsäure enthalten, sie zeigen aber eine so komplizierte Zusammensetzung, daſs sicher Gemenge vorliegen.

Das Salz bildet farblose, zu Warzen aggregierte Nadeln.

Analyse.

Die Salze I und II wurden aus Lösungen erhalten, welche auf 1 Mol. Molybdänsäure 5 Mol. Schwefelsäure enthielten.

I. 0.543 g Substanz: 0.2103 g $MoO_3$, 0.4907 g $BaSO_4$. — 0.875 g Substanz: 24 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

II. 0.6255 g Substanz: 0.2362 g $MoO_3$, 0.574 g $BaSO_4$. — 0.6850 g Substanz: 18.3 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Die Salze III und IV wurden aus Lösungen erhalten, die 6 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure enthielten.

III. 0.7254 g Substanz: 0.2753 g $MoO_3$, 0.6649 g $BaSO_4$. — 0.4345 g Substanz: 25.3 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

IV. 0.4355 g Substanz: 0.1649 g $MoO_3$, 0.4001 g $BaSO_4$. — 1.2525 g Substanz: 34.7 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Die Salze V und VI wurden erhalten aus Lösungen, die 7 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure enthielten.

V. 0.364 g Substanz: 0.1372 g $MoO_3$, 0.3383 g $BaSO_4$. — 0.7145 g Substanz: 19 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

VI. 0.425 g Substanz: 0.1621 g $MoO_3$, 0.3912 g $BaSO_4$. — 0.5270 g Substanz: 14.6 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

Die Salze VII und VIII endlich wurden aus Lösungen erhalten, die 8 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Molybdänsäure enthielten.

VII. 0.4565 g Substanz: 0.1726 g $MoO_3$, 0.4176 g $BaSO_4$. — 1.055 g Substanz: 29.2 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

VIII. 0.3785 g Substanz: 0.1422 g $MoO_3$, 0.3466 g $BaSO_4$. — 0.6425 g Substanz: 17.5 ccm $^1/_{10}$ n. HCl.

$3SO_3.2MoO_3.(NH_4)_2O.10H_2O$.

| | $MoO_3$ | $SO_3$ | $(NH_4)_2O$ |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 37.9 | 31.58 | 6.84 |
| Gef.: | 37.84 | 31.04 | 7.20 |
| | 37.76 | 31.52 | 6.95 |
| | 37.95 | 31.48 | 7.20 |
| | 37.85 | 31.55 | 7.20 |
| | 37.69 | 31.87 | 7.20 |
| | 38.14 | 31.56 | 7.40 |
| | 37.8 | 31.42 | 7.20 |
| | 37.58 | 31.45 | 7.10 |

### 4. $3SO_3.2MoO_3.K_2O.6H_2O$.

Dieses Salz erhält man genau wie das vorige, indem man auf 1 Mol. Molybdänsäure 5—8 Mol. Schwefelsäure zusetzt.

Das Kaliummolybdänat stellt man durch Erhitzen von Ammoniummolybdänat mit Kalilauge dar und zwar nimmt man auf 1 Mol. Molybdänsäure 2 Mol. Kaliumhydroxyd.

Analyse.

Die Anordnung der Analysen entspricht genau der beim Ammoniumsalz angegebenen.

Salze I und II.

I. 0.3775 g Substanz: 0.148 $MoO_3$, 0.3584 g $BaSO_4$, 0.0869 g $K_2SO_4$.

II. 0.4185 g Substanz: 0.1659 g $MoO_3$, 0.3997 g $BaSO_4$, 0.0990 g $K_2SO_4$.

Salze III und IV.

III. 0.625 g Substanz: 0.2493 g $MoO_3$, 0.5963 g $BaSO_4$. — 0.4850 g Substanz: 0.1155 g $K_2SO_4$.

IV. 0.2875 g Substanz: 0.1132 g $MoO_3$, 0.2733 g $BaSO_4$. — 0.3725 g Substanz: 0.0892 g $K_2SO_4$.

Salze V und VI.

V. 0.4215 g Substanz: 0.1675 g $MoO_3$, 0.4044 g $BaSO_4$. — 0.3765 g Substanz: 0.0898 g $K_2SO_4$.

VI. 0.4285 g Substanz: 0.1694 g $MoO_3$, 0.4111 g $BaSO_4$. — 0.4325 g Substanz: 0.0985 g $K_2SO_4$.

Salz VII.

VII. 0.6355 g Substanz: 0.2504 g $MoO_3$, 0.6061 g $BaSO_4$. — 0.278 g Substanz: 0.1098 g $MoO_3$, 0.066 g $K_2SO_4$.

| | $MoO_3$ | $SO_3$ | $K_2O$ |
|---|---|---|---|
| Ber.: | 39.44 | 32.86 | 12.91 |
| Gef.: | 39.20 | 32.55 | 12.45 |
| | 39.65 | 32.75 | 12.80 |
| | 39.88 | 32.77 | 12.88 |
| | 39.38 | 32.65 | 12.95 |
| | 39.75 | 32.95 | 12.90 |
| | 39.54 | 32.95 | 12.50 |
| | 39.40 | 32.75 | 12.85 |
| | 39.50 | | |

*Tübingen, Chem. Laboratorium der Universität, 6. Mai 1907.*

**Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1907.**

**Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold.**

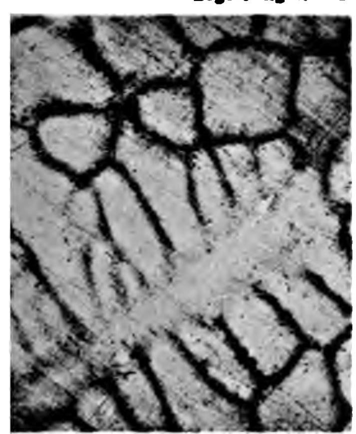


Fig. 1.
5,4% Ni V. 60.

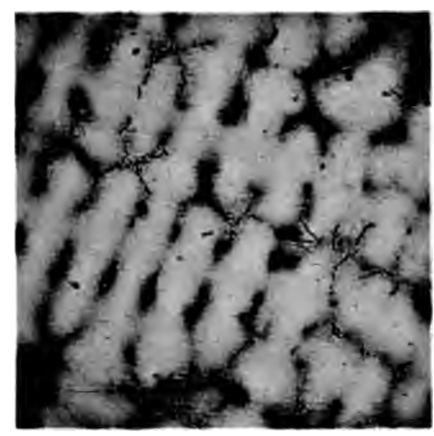


Fig. 2.
66,07% Ni V. 60.



Fig. 3.
30,35% Ni V. 60.

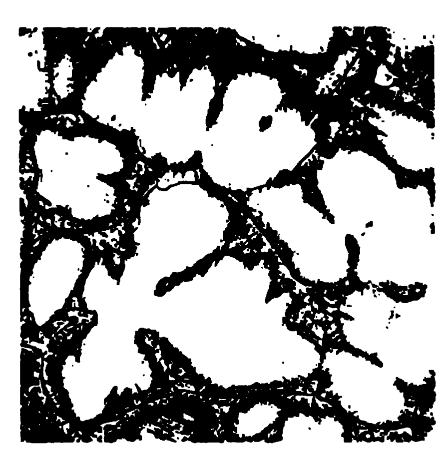


Fig. 4.
50,35% Ni V. 60.



Fig. 5.
42,91% Au V. 15.

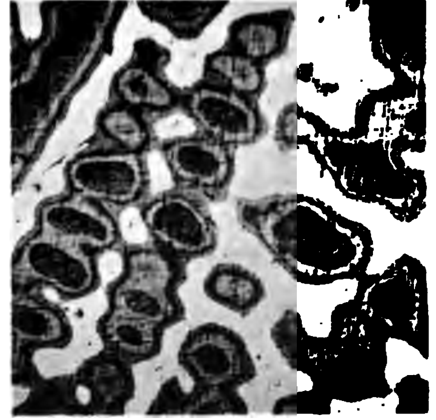


Fig. 6.
25% Au V. 90.

ow u. *Zemczužnij*.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

# Über den Zustand der Chromate und der Chromsäure in wässeriger Lösung.

Von

EUGEN SPITALSKY.

In der ersten Mitteilung[1] über Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze habe ich gezeigt, dafs die katalytische Wirkung der Chromate in einer sehr nahen Beziehung zu ihrer Zusammensetzung steht. Die besonders starke katalytische Wirkung der Dichromatlösungen im Vergleich zu der der Monochromatlösungen und das besonders einfache Zeitgesetz dabei (Reaktion erster Ordnung) im Vergleich zu der Wirkung freier Chromsäure[2] legt die Vermutung nahe, dafs, abgesehen von dem nicht zu unterschätzenden Einflusse des $H^{\cdot}$-Ions, eben das Dichromation besonders schnell in Wechselwirkung mit Wasserstoffsuperoxyd eintritt, eine Vermutung, welche mit der nur bei Dichromat auftretenden Proportionalität zwischen der Bruttokonzentration des Katalysators und der Geschwindigkeitskonstante im Einklang steht. Das wäre einer von den Fällen, wo die Untersuchung katalytischer Eigenschaften eines Stoffes eine Auskunft über seinen Zustand gibt. Dies war hier, bei den Chromaten, von besonderem Interesse, wo, trotzdem diese Stoffe schon so oft nach allen Richtungen hin untersucht wurden, noch immer grofse Meinungsverschiedenheiten betreffs ihres Zustandes in wässerigen Lösungen herrschen. Es wurde wohl von WALDEN[3] zum erstenmal auf das abnorme Verhalten der freien Chromsäure und des Kaliumdichromats in wässerigen Lösungen hingewiesen, indem er zeigte, dafs die vermeintlich analog der Schwefelsäure zusammengesetzte, zweibasische Chromsäure $H_2CrO_4$ eine molekulare Leit-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **53**, 184.

[2] Die Mitteilung darüber erscheint demnächst.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 70.

fähigkeit besitzt, welche nicht einer zweibasischen schwachen, sondern vielmehr einer einbasischen starken Säure entspricht. Das abnorme Verhalten des Kaliumdichromats bestand darin, dafs der Verdünnungskoeffizient der molekularen Leitfähigkeit nicht wie gewöhnlich mit der Verdünnung regelmäfsig abnahm, sondern zuerst eine Abnahme zeigte, um dann nach dem Minimum bei $v = 256$ wieder gröfser zu werden.

Die Werte der molekularen Leitfähigkeit freier Chromsäure wurden dann von Ostwald[1] so gedeutet, dafs die Chromsäure in wässerigen Lösungen in Form einer zweibasischen starken Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ vorhanden ist, welche in drei Ionen, $2H^{\cdot}$ und $Cr_2O_7''$, dissoziiert ist. Diese Ostwaldsche Hypothese schien mit anderen Eigenschaften der Chromate übereinzustimmen, so mit der grofsen Ähnlichkeit der Farben freier Chromsäure und des Dichromats (im Gegensatz zu der des Monochromats), und mit der Neigung der Chromsäure, Salze von der Formel $Me_2Cr_2O_7$ zu bilden. Aufserdem hat Ostwald gezeigt, dafs die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch freie Chromsäure auch der einer vollständig ternär dissoziierten Säure $H_2Cr_2O_7$, also der Chromsäure mit verdoppeltem Molekulargewichte, entspricht.

Diese ungezwungene Hypothese blieb dann als die einzige Erklärung für die obenbesprochenen Eigenschaften der Chromsäure übrig.

Später hat Miolati[2] gezeigt, dafs das Minimum der spezifischen Leitfähigkeit der Chromsäure bei der allmählichen Neutralisation durch Natronlauge einem (nicht zwei) Äquivalente Natron auf ein Molekül $CrO_3$ entspricht, was wieder mit der Annahme der Dichromsäure im Einklang steht.

Im Jahre 1904 erschien aber eine Arbeit über Chromate von Abegg und Cox,[3] aus welcher man ein vollständig anderes Bild nach den theoretischen Vorstellungen dieser Forscher gewinnt. Nach ihnen soll eine jede Chromatlösung ein aus drei Arten von Molekeln bestehendes, sich immer im Gleichgewicht befindendes System sein. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $Cr_2O_7'' \rightleftarrows CrO_4'' + CrO_3$,

$$k = \frac{(CrO_4'')(CrO_3)}{(Cr_2O_7'')},$$

soll bei 25° ungefähr gleich 1 sein, und daraus berechnet sich der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.
[2] *Gaz. chim. Ital.* 31, 1. 93.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725.

Dissoziationsgrad $x$ des $Cr_2O_7''$-Ions in $CrO_4''$- und $CrO_3$-Molekeln zu den Werten, welche in folgender, der Arbeit von ABEGG und COX entnommenen Tabelle[1] stehen:

| $c$ | 1 | 0.25 | 0.1 | 0.01 | 0.001 |
|---|---|---|---|---|---|
| $x$ | 0.62 | 0.83 | 0.91 | 0.99 | 1 |

Hier bedeuten: $c$ die Konzentration einer Kaliumdichromatlösung in Molen pro Liter, $x$ den Dissoziationsgrad des $Cr_2O_7''$-Ions in $CrO_4''$ und $CrO_3$.

Wie man sieht, soll nach ABEGG und COX eine 0.01-molare Kaliumdichromatlösung nur noch 1 % ihres Chromgehaltes als $Cr_2O_7''$-Ion enthalten und eine 0.001-molare praktisch gar keine Dichromatlösung mehr sein, sondern ein Gemisch aus äquivalenten Mengen $CrO_4''$ und $CrO_3$. Denselben Gleichgewichtsbedingungen soll auch die freie Chromsäure unterliegen, so dafs z. B. eine 0.5-molare $CrO_3$-Lösung, welche einer 0.25-molaren $H_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht, ihr Chrom zu 83 % in Form von $CrO_3$ (resp. $H_2CrO_4$) und $CrO_4''$ und nur 17 % als $Cr_2O_7''$ enthielte.

Auf Grund dieser Gleichgewichtsverhältnisse haben ABEGG und COX sowohl die Leitfähigkeitsmessungen von WALDEN, als auch andere Eigenschaften der Chromatlösungen in ihrem Sinne interpretiert und mit den Forderungen ihrer Auffassung in ziemliche Übereinstimmung gebracht. Dieser Fall zeigt unter anderem, dafs die zwei klassischen Methoden, die Bestimmung der osmotischen Konzentration und des Leitvermögens, so gut sie über den Zustand der Stoffe in wässerigen Lösungen oft Auskunft geben, an und für sich allein doch nicht immer eindeutig beweisend sind und manchmal sowohl in dem einen (OSTWALD) wie dem anderen Sinne (ABEGG und COX) interpretiert werden können.

Man hat also bis jetzt zwei sehr verschiedene Hypothesen über den Zustand der Chromate in wässerigen Lösungen gehabt — eine nach OSTWALD, die andere nach ABEGG und COX. In der letzten Zeit hat COSTA,[2] scheinbar ohne die Arbeit von ABEGG und COX zu kennen, die Siedepunktserhöhungen durch freie Chromsäure gemessen und gefunden, dafs sie ungefähr das Dreifache der molekularen Erhöhung betragen, wenn man auf die Dichromsäure rechnet. In der allerletzten Zeit ist eine Arbeit von SAND und KAESTLE[3] erschienen, welche die Kaliumdichromat-

[1] l. c. S. 729.

[2] *Gaz. chim. ital.* **36** (1906), 1. 538.

[3] *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 101.

lösungen und verschiedene Gemische aus Kaliumdichromat und Kaliummonochromatlösungen untersucht haben, und zwar mit Hilfe der DUSHMANschen[1] Reaktion zwischen H·-Ion, Kaliumjodid und Kaliumjodat, wobei die Dichromatlösungen als H·-Ion lieferndes System betrachtet wurden. Es wurde von diesen Autoren a priori vorausgesetzt, dafs das Kaliumdichromat als solches in der Lösung vorhanden und nach der Gleichung

$$Cr_2O_7'' + H_2O = 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$$

teilweise hydrolysiert ist. Diese zunächst willkürliche Voraussetzung wurde in Form der Gleichgewichtsgleichung

$$\frac{(CrO_4'')^2(H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7'')} = K$$

von vornherein von SAND und KAESTLE in den Ansatz der Geschwindigkeitsgleichungen aufgenommen und die Konstante $K$ aus verschiedenen Versuchen berechnet. Dieselbe hat sich aber bei ihnen nicht einmal konstant erwiesen. Bei reinen Kaliumdichromatlösungen änderte sich eine andere, dieser Gröfse $K$ proportionale „Konstante" ungefähr proportional der $^3/_2$ Potenz der Dichromatanfangskonzentration (der scheinbar einwandfreieste Versuch schlofs sich dieser Regelmäfsigkeit nicht an). Die Versuche mit Gemischen aus Kaliumdi- und monochromatlösungen liefsen „keinerlei Abhängigkeit konstruieren". Aus diesen Ergebnissen wurden auch keine weiteren Schlüsse zugunsten der einen oder der anderen Auffassung des Zustandes der Chromatlösungen gezogen.

Die Sachlage ist also die, dafs man sich der einen oder der anderen Auffassung a priori anschliefsen müfste, wie das SAND und KAESTLE z. B. auch tun. Beide Auffassungen, d. h. die von OSTWALD und die von ABEGG und COX, basieren auf empirischen Tatsachen. Diejenige von ABEGG und COX schien einen strengeren experimentellen Beweis für sich zu haben. Andererseits können sie doch nicht nebeneinander bestehen bleiben, da sie ja einander ausschliefsen.

Während ich, durch die Andeutungen meiner katalytischen Untersuchungen veranlafst, diese beiden Theorien genauer zu prüfen versuchte, ist mir nun aufgefallen, dafs die von ABEGG und COX aus ihren durchaus einwandfreien Versuchen gezogenen theoretischen

---

[1] DUSHMAN, *Journ. phys. Chem.* 8, 543.

Schlüsse fehlerhaft sind, weil sie auf einer unrichtigen grundlegenden Voraussetzung beruhen. Es schien deswegen nicht ohne Interesse zu sein, die ganze Frage über den Zustand der Chromate in wässerigen Lösungen mit einer von den früher dabei benutzten unabhängigen Methode zu untersuchen.

Bevor ich zu der Beschreibung meiner Resultate übergehe, möchte ich in kurzen Worten zeigen, worin, meiner Meinung nach, der Fehler von Abegg und Cox bestand. Cox hat nämlich gefunden, daſs das feste neutrale Mercurichromat $HgCrO_4$, mit Wasser geschüttelt, in das feste basische $HgCrO_4 2HgO$ übergeht, wobei freie Chromsäure nach der Gleichung

$$3HgCrO_4 \rightleftarrows HgCrO_4 2HgO + 2CrO_3$$

abgespalten wird und in Lösung geht. Das geschieht bei einem Überschusse an festem $HgCrO_4$ so lange, bis das ganze System bei gegebener Temperatur nonvariant wird, d. h. bis die Lösung eine konstante Zusammensetzung erreicht. Diese Gleichgewichtskonzentration der Lösung war bei 50° —0.706 Mol. $CrO_3$ pro Liter und bei 25° —0.456.[1] Nun haben Abegg und Cox diese Konzentration, „hydrolytischen Dissoziationsdruck“, als die für das Gleichgewicht zwischen neutralem und basischem Mercurichromat spezifische Konzentration des Chromsäureanhydrids samt der sich zum Teil daraus bildenden und der Gesamtmenge $CrO_3$ proportionalen freien, undissoziierten Chromsäure $H_2CrO_4$ angenommen und daraus geschlossen, daſs jede Lösung, welche bei 25° (resp. 50°) mit den zwei obengenannten Bodenkörpern im Gleichgewichte ist, 0.456 (resp. 0.706) Mol. pro Liter oder eine dieser Zahl proportionale Menge Chrom **als Anhydrid** $CrO_3$ enthält. Von dieser Annahme ausgehend, haben die genannten Autoren das Gleichgewicht zwischen den drei Molekelgattungen $CrO_3$, $Cr_2O_7''$ und $CrO_4''$ untersucht, indem sie zu der gleichzeitig mit festem neutralen und basischen Mercurichromat als Bodenkörper in Gleichgewicht zu bringenden Lösung abwechselnde, bekannte Mengen Kaliumdichromat von vornherein zusetzten. Die in diesen Versuchen erreichten Gleichgewichtskonzentrationen des Chroms $C$ (jodometrisch bestimmt) wurden immer gröſser gefunden, als diejenige ohne Kaliumzusatz $C_0$ (0.456 bei 25° und 0.706 bei 50°). Daraus

[1] Die Konzentration der Lösung an $Hg^{\cdot\cdot}$-Ion war so klein, daſs sie vernachlässigt werden konnte.

wurden die Einzelkonzentrationen ($Cr_2O_7''$) und ($CrO_4''$) berechnet, während ($CrO_3$) für alle diese Versuche gleich $C_0$ gesetzt wurde, so daſs bei 25°

$$C - 0.456 = 2(Cr_2O_7'') + (CrO_4'').$$ [1]

So schön und einfach die dabei gemachte Voraussetzung ($CrO_3 = C_0$) weiter verwertet worden ist, so durchaus unzulässig ist sie aber. Der springende Punkt bei dieser Voraussetzung war nämlich der, daſs dann eine 0.5-molare Auflösung von $CrO_3$ kein H'-Ion enthalten durfte und ausschlieſslich aus $CrO_3$ (resp. $H_2CrO_4$) bestand. Denn enthält die Lösung $C_0$ (ohne Kaliumzusatz) H'-Ion, dann muſs sie auch die zu diesem äquivalente Menge Anion $Cr_2O_7''$ und $CrO_4''$ enthalten, d. h. dann stellt diese grundlegende Vergleichslösung selbst schon das zu untersuchende Gleichgewicht mit unbekannten Einzelkonzentrationen dar und die ganze weitere Rechnung von Abegg und Cox verliert ihren Sinn. Wie oben (S. 267) erwähnt, soll 0.5-molare Chromsäurelösung nach Abegg und Cox aus 82°/₀ $H_2CrO_4$ (einstufig dissoziiert) und 18°/₀ $H_2Cr_2O_7$ (zu 68°/₀, wie Schwefelsäure dissoziiert) bestehen. Danach enthält sie H'-Ion schon zu über 80°/₀ der Chromkonzentration,[2] so daſs nur unter 20°/₀ des Chroms in dieser Lösung wirklich als Anhydrid $CrO_3$ vorhanden sein können. Dieser Umstand macht also die Voraussetzung von Abegg und Cox unzulässig und die von ihnen gezogenen Schlüsse über Spaltung des Dichromats unrichtig. Es liegt in der Natur der Sache, daſs die Versuche von Abegg und Cox keine Auskunft über die fraglichen Gleichgewichte geben können, weil die von diesen Autoren gemachte Voraussetzung nicht zutrifft.

Nur in einem Falle könnte man die Versuche von Abegg und Cox zu einer objektiven Berechnung der Gleichgewichtsverhältnisse von Chromaten benutzen, nämlich wenn man in den Gleichgewichtslösungen neben der Gesamtchromkonzentration auch die H'-Ionkonzentration bestimmte. Wenn man aber schon einen solchen Weg einschlägt, dann kann man die sich so träge einstellenden heterogenen Gleichgewichte ganz entbehren und es genügt, die H'-Ionkonzentration und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Be-

[1] Die Elektroneutralitätsbedingung $^1/_2\,K' = (Cr_2O_7'') + (CrO_4'')$ lieferte die zweite Gleichung.

[2] Wir werden experimentell sehen, daſs die H-Ionkonzentration in Lösungen von freier Chromsäure ungefähr gleich der Chromkonzentration d. h. etwa 100°/₀ derselben ist.

dingungen in gewöhnlichen Chromat- und Chromsäurelösungen zu untersuchen, um daraus auf die Gleichgewichte zu schliefsen.

Die Tatsache, dafs es ABEGG und COX trotz der Unrichtigkeit ihrer Theorie gelungen ist, die WALDENschen Leitfähigkeitsmessungen und die osmotische Konzentration freier Chromsäure auch in ihrem Sinne zu interpretieren, zeigt, dafs auch für die OSTWALDsche Hypothese eine unabhängige Bestätigung nicht überflüssig wäre. Jedenfalls fehlt uns die genauere Kenntnis der Zustandsverhältnisse der Chromate in wässerigen Lösungen, abgesehen von der Arbeit von SAND und KAESTLE, welche diese Autoren aber zu keinen genügend bestimmten Resultaten geführt hat.[1]

Es wurden von mir die Gleichgewichte sowohl in sehr verdünnten, als auch in konzentrierteren Lösungen von Chromaten untersucht, und zwar so, dafs ich, wie oben gesagt, die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration verschieden zusammengesetzter Lösungen bestimmte und daraus auf die Gleichgewichtsverhältnisse zu schliefsen versuchte.

## Methode.

Wenn SAND und KAESTLE zu keinen genügend genauen und theoretisch eindeutigen Resultaten in ihrer Arbeit über Dichromat und Chromat gekommen sind, so ist die Ursache davon hauptsächlich in der Wahl der Methode zu suchen. Ihre Anwendung einer Reaktion, welche den zu bestimmenden Stoff verbraucht und dadurch das Gleichgewicht fortwährend verschiebt, setzt schon die Kenntnis des betreffenden Massengesetzes dafür voraus, und man kann auf diese Weise nur die eine oder die andere a priori gemachte Voraussetzung über das fragliche Gleichgewicht prüfen, indem man die der Voraussetzung entsprechende Beziehung in die Differentialgleichung der Geschwindigkeit einsetzt und die Konstanz der vermutlichen Konstante prüft. Die Unbequemlichkeit dieses Verfahrens springt in die Augen. Wenn nämlich sich die der gemachten Voraussetzung

---

[1] Die vorläufige Mitteilung von SAND (*Ber. d. chem. Ges.* **39**, 2038) ist erschienen, als ich bereits mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war. Diese Mitteilung hat mich von der Vollendung der Arbeit nicht abgehalten, weil ich hauptsächlich die Untersuchung der in meinen katalytischen Studien benutzten sehr verdünnten Lösungen von freier Chromsäure und Chromaten, welche mit der DUSHMANschen Reaktion kaum hätten untersucht werden können, in meinem Plane hatte. Aufserdem wollte ich diese Gelegenheit benutzen, um die von mir und von SAND und KAESTLE angewandten Methoden miteinander zu vergleichen.

entsprechende Konstante nicht konstant erweist, kann man bei sicheren Versuchen daraus schliefsen, dafs die Voraussetzung unrichtig ist und dann mufs man entweder auf dieselbe Weise alle anderen Möglichkeiten mühsam durchprobieren, indem der eventuell recht komplizierte Geschwindigkeitsansatz immer von neuem geändert werden mufs, oder man verzichtet auf die Deutung der gewonnenen Resultate. Freilich kann man unter Umständen auch die Änderungsfunktion der angenommenen „Konstante" zur Interpretierung der Resultate benutzen, nur ist das nicht immer durchführbar.

Die von mir benutzte Methode hat, wie jede echte Katalyse, diese Schwierigkeit nicht, da sie das zu prüfende System praktisch unverändert läfst. Diese Methode ist von G. Bredig und W. Fraenkel ausgearbeitet worden[1] und beruht auf der von Th. Curtius[2] entdeckten Reaktion, wonach der ebenso von ihm entdeckte Diazoessigsäureäthylester in Gegenwart verdünnter Säuren sich in Glykolsäureester und freien Stickstoff unter Wasseraufnahme zersetzt.

$$N_2CH.CO_2C_2H_5 + H_2O = N_2 + (OH)CH_2CO_2C_2H_5.$$

Von Bredig und W. Fraenkel wurde festgestellt, dafs diese Reaktion eine sehr empfindliche Wasserstoffionkatalyse ist und sich zur quantitativen Messung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in hohem Grade eignet. Während diese einfache (Reaktion erster Ordnung) Methode wenigstens ebenso genau und empfindlich ist, wie die klassischen Zuckerinversion und Methylacetatverseifung, hat sie diesen letzten gegenüber den sehr grofsen Vorteil, dafs die Reaktion schon bei 25° viel schneller als dort geht, so dafs in Fällen, wo dort stundenlang bzw. tagelang gemessen werden mufs, hier die Messung nach 20—40 Min. bzw. 2—3 Stunden erledigt ist, dazu kommt noch die Bequemlichkeit der gasometrischen Verfolgung und Messung der Reaktion. Auf die Beschreibung der Einzelheiten der gasometrischen Methode möchte ich verzichten, weil sie schon von Bredig und Walton[3] und in der Fraenkelschen Arbeit gegeben worden ist. Auf die einzelnen rein technischen von mir gemachten Verbesserungen kann hier auch nicht eingegangen werden. Was die Anwendung dieser Messungsmethode bei der Diazoessigesterkatalyse betrifft, so war hier auf den eventuellen Einflufs der Glaswände der Zersetzungskölbchen zu

[1] W. Fraenkel, Dissertation, Heidelberg 1906; auch Bredig und Fraenkel, *Z. f. Elektrochem.* 11, 525. Verhandlg. d. naturhist. med. Vereins, Heidelberg 1907, sowie demnächst *Zeitschr. phys. Chem.* 1907.

[2] *Journ. prakt. Chem.* N. F. 38, 396.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 47, 185.

achten. Von W. Fraenkel wurde nämlich gefunden, daſs das Glas, besonders bei heftigem Schütteln zuweilen einen merklichen vermindernden Einfluſs auf die katalytische Wirkung sehr schwacher oder sehr verdünnter Säuren ausübt, indem es als Glasmehl durch das Fallröhrchen abgerieben wird und die zu messende Säurelösung neutralisiert. W. Fraenkel hat daher die Glaskölbchen durch Platinkölbchen ersetzt, die auch ich bei der Hälfte meiner Versuche benutzt habe.[1] Um aber das sehr kostspielige Platin bei dieser sonst so brauchbaren Methode entbehrlich zu machen, habe ich versucht, Glaskölbchen, welche innen mit einer Paraffinschicht bedeckt sind, für genaue kinetische Messungen in verdünnten Lösungen anzuwenden, was sich auch vollständig bewährt hat.[2]

Nullversuche mit Diazoessigester (ohne Säurezusatz) haben ergeben, daſs die freiwillige Zersetzung des Esters, d. h. unter Einwirkung von sogenanntem reinen „Leitfähigkeitswasser", welche in Glaskölbchen sehr gehemmt wird,[3] in paraffinierten Kölbchen nur wenig langsammer vor sich geht, wie in Platinkölbchen. Ebenso übereinstimmend waren untereinander die Versuche, welche mit gleichen Säurelösungen in Platin- und Paraffinkölbchen ausgeführt wurden. In Paraffinkölbchen waren die Geschwindigkeitskonstanten merkwürdigerweise etwas besser als in Platinkölbchen und ein wenig gröſser (in sehr verdünnten Lösungen), jedoch liegt dieser Unterschied innerhalb sonstiger Versuchsfehler.

Noch eine kleine Variation der Methode möchte ich nicht unerwähnt lassen, weil sie für die wahrscheinlich sehr groſse Anwendbarkeit der Diazoessigesterkatalyse eventuell von Nutzen sein kann. Wegen der beschränkten Löslichkeit des Diazoessigesters in Wasser

---

[1] Für die Überlassung derselben und seinen stets freundlichen kollegialen Rat spreche ich auch hier meinem Freunde Herrn Dr. W. Fraenkel meinen besten Dank aus.

[2] Bei dem Paraffinieren der Glaskölbchen ist folgendermaſsen zu verfahren: Durch einen heiſsen Trichter gieſst man in das ebensoheiſse Kölbchen etwa $^1/_2$ ccm von geschmolzenem reinen Paraffin. Das heiſse Kölbchen dreht man mit der Hand, damit das Paraffin die ganze innere Oberfläche (bis zum Ansatzröhrchen) bedeckt und bringt dann unter fortwährendem Rotieren das Kölbchen unter einen kalten Wasserstrahl. Auf diese Weise erstarrt das Paraffin zu einer gleichmäſsigen, sehr festen dichten Schicht, welche sogar nach 10 stündigem Schütteln durch das Fallröhrchen nicht abgerieben wird. Die Fallröhrchen sind durch das Eintauchen in geschmolzenes Paraffin innen und auſsen zu paraffinieren.

[3] Siehe W. Fraenkel, Dissertation, S. 16 und 51.

mufs man die Katalysatorlösung (1—2 ccm) im Fallröhrchen in die auf dem Boden des Zersetzungskölbchens befindliche Diazoessigesterlösungen (20—30 ccm) einfallen lassen und nicht umgekehrt. Bei schwachen Katalysatoren (schwach sauren Stoffen) mufs man daher entsprechend grofse Fallröhrchen nehmen oder sehr konzentrierte Katalysatorlösungen anwenden, um genügend grofse Katalysatormengen einführen zu können. Beides hat aber seine Nachteile. Bei grofsen Fallröhrchen kann eventuell der Boden des Zersetzungskölbchens zerschlagen werden, oder das zu lokalisierte Hineinfallen sehr konzentrierter Katalysatorlösung kann Unregelmäfsigkeiten im Reaktionsverlaufe verursachen. Es gibt sogar Fälle, wo man sich auch so nicht helfen kann, da der Katalysator auch nur beschränkt löslich ist (Kaliumdichromat z. B.). In diesem Falle habe ich daher wie folgt verfahren:

In das WALTONsche Kölbchen, in welchem sich das leere Fallröhrchen (nur noch als Rührer) schon am Boden des Kölbchens befindet, kommt zuerst die Diazoessigesterlösung (etwa 10 ccm), deren Konzentration (etwa 1.5 $^0/_0$) sich nach der gewünschten, zu entwickelnden Gasmenge richtet. Dann wird das Kölbchen mit dem eine Verbindungskapillare tragenden Gummistopfen dicht geschlossen. Auf das seitliche Ansatzröhrchen wird ein kurzes an einem Ende durch ein Glasstäbchen dicht zugestopftes dickwandiges Schlauchstückchen aufgezogen, das Kölbchen, in den Schüttelapparat eingesetzt, in den Thermostaten gebracht und mit der Bürettenkapillare verbunden. Nachdem das Kölbchen die Thermostatentemperatur angenommen hat, wird es aus dem Wasser so hoch herausgezogen, dafs das seitliche Ansatzrohr etwa um 1 cm aus dem Wasser herausragt, dann wird der Schlauch von dem Ansatzröhrchen vorsichtig abgezogen, wobei man den Schlauch vorher mit einem Stückchen Fliefspapier abtrocknet. Durch das Ansatzröhrchen wird dann schnell die im Thermostaten vorgewärmte Katalysatorlösung in das Kölbchen hineinpipettiert (10—20 ccm). Dann wird das Ansatzröhrchen wieder schnell geschlossen, wobei der Schlauch noch mit einer Drahtligatur fest zugebunden wird, das Kölbchen in das Wasser untergetaucht und mit dem Schüttelapparat schnell geschüttelt.[1] Da die Messung der Gasentwickelung überhaupt erst

[1] Ich habe für diesen Zweck einen Schüttelapparat konstruiert, welcher sich von den in hiesigem Institut früher benutzten dadurch unterscheidet, dafs man jedes Kölbchen einzeln, unabhängig von den übrigen drei, samt

dann begonnen werden soll, wenn die Gasentwickelungsgeschwindigkeit wirklich dem Reaktionsverlaufe entspricht, d. h. wenn die unregelmäfsigen Anfangserscheinungen — etwa Sättigung des Reaktionsgemisches mit Gas oder umgekehrt die Aufhebung der eventuellen Übersättigung — vorbei sind, hat man immer genügend lange Zeit (3—5 Min.), damit sich das durch das teilweise Herausheben des Kölbchens eventuell gestörte Temperaturgleichgewicht wieder einstellt. Alle Versuche wurden bei $25^0 \pm 0.02$ ausgeführt.

Vor der Anwendung der Diazoessigesterkatalyse auf die Untersuchung der Chromate war noch zu prüfen, ob die Zersetzung des Diazoessigesters nur durch das in Chromsäure — bzw. in Dichromatlösungen sich befindende H'-Ion — katalytisch unter Glykolsäureesterbildung stattfindet oder ob hier aufser dieser Reaktion nicht auch störende Nebenreaktionen stattfinden: etwa Reduktion der Chromate durch Diazoessigester resp. durch den Glykolsäureester, was nicht unmöglich war. Es kommt aber dabei nur darauf an, dafs die eventuell störende Reduktion nicht in erheblichem Grade während der Hauptreaktion (H'-Ionkatalyse) stattfindet, dagegen würde es für die Messung der H'-Ionkonzentration gar nicht störend sein, wenn diese Reduktion erst nach Beendigung der Hauptreaktion, d. h. erst dann in merklicher Menge eintritt, nachdem die katalytische Messung der H'-Ionkonzentration schon vorüber ist. Das habe ich auf zweierlei Wegen, wie gewöhnlich, untersucht: erstens analytisch, indem die zugesetzte Chromsäurelösung vor und nach ihrer Reaktion mit Diazoessigester jodometrisch bestimmt wurde, zweitens, was wichtiger ist, kinetisch, indem die Reaktionsgeschwindigkeit, wie in allen Versuchen, gemessen und geprüft wurde, wie weit die Geschwindigkeitskonstante wirklich konstant bleibt.

Analytisch hat sich folgendes gezeigt: In einem sich selbst auf 24 Stunden überlassenen Gemische von 20 ccm 0.1 molarerer Chromsäure und 20 ccm einer 1.7 $^0/_0$ igen Diazoessigesterlösung wird tatsächlich ein Teil der Chromsäure reduziert — die dabei benutzte Menge Chromsäure hat nach der Reaktion 22.1 ccm einer Thiosulfatlösung verbraucht, während sie vor der Reaktion 36.1 ccm derselben verbrauchte. Diese Reduktion ist aber, wie die folgenden Versuche

---

der es festhaltenden Gabel (siehe Walton, *Zeitschr. prakt. Chem.* **47**, 187) in den Schüttelapparat hineinsetzen und von diesem, sogar während die anderen geschüttelt werden, wieder herausnehmen kann. Dieser Apparat kann von Desaga & Co. in Heidelberg bezogen werden.

zeigen, nicht nachzuweisen, wenn man sogleich nach der Beendigung der Hauptreaktion und ihrer kinetischen Messung die zurückbleibende Chromsäure jodometrisch bestimmt. Um die letzten Spuren des eventuell noch unzersetzt gebliebenen Diazoessigesters zu entfernen, wurde vor der Titration 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und dann noch etwa 5 bis 10 Minuten abgewartet. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Resultate:

Tabelle 1.

| | Min. | Min. |
|---|---|---|
| Die Zeit zwischen dem Zusammenmischen der Chromsäurelösung (0.0268 Mol. pro l) mit der Diazoessigesterlösg., (1 %), u. d. Titration | 35 | 30 |
| Die Zeit, in welcher die Katalyse bereits bis 99 % Umsatz fortgeschritten ist. . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 12 | 12 |
| Die nach der Reaktion verbrauchte Menge Thiosulfat in ccm. . | 10.7 | 10.6 |

Dieselbe Menge Chromsäure hatte vor Reaktion mit Diazoester 10.6 ccm Thiosulfatlösung gebraucht.

Die Reduktion der Chromsäure durch den Glykolsäureester tritt also unter den von mir eingehaltenen Bedingungen so langsam ein, dafs sie erst merklich wird, wenn die Hauptreaktion und die katalytische Messung bereits vorüber ist, sie konnte also die Resultate nicht stören. Wenn die Hauptreaktion langsam verläuft, d. h. wenn die H'-Ionkonzentration sehr klein ist, tritt die Reduktion noch langsamer ein.

Was die kinetischen Versuche anbelangt, so hat sich die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung in wässeriger Lösung[1] als sehr gut konstant ergeben, wie das die folgenden Beispiele zeigen mögen.

Bedeutung der Bezeichnungen:

$C_{CrO_3}$ Konzentration der Chromsäure in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches;

$C_{Ester}$ = Konzentration des Diazoessigesters;

$x$ = das zur Zeit $t$ direkt abgelesene Volum des entwickelten Stickstoffgases (korrigiert im Falle von Temperatur- und Druckänderungen während des Versuches);

$a$ = die Menge des Diazoessigesters (ausgedrückt in Kubikzenti-

[1] Natürlich geschahen alle meine Versuche ohne Zusatz von Alkohol, wie er noch in der ersten Mitteilung von Bredig und Fraenkel (*Z. f. Elektrochem.* 11, 525) vorgeschlagen, dann aber in der Dissertation von W. Fraenkel als überflüssig nachgewiesen wurde.

metern $N_2$) in dem als Anfang der regelmäfsigen Reaktion angenommenen Zeitmomente $t_0$;

$a - x$ = die im Momente $t$ noch unzersetzt vorhandene Diazoessigestermenge in denselben Einheiten;

$k$ = Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$.

Versuch 32.

| Platinkölbchen. Chromsäure von KAHLBAUM. $C_{CrO_3} = 0.002446$; $C_{Ester} = 1\,\%$ $a = 35.68$ | | |
|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 2 | 29.36 | 423 |
| 5 | 22.09 | 416 |
| 8 | 16.54 | 417 |
| 12 | 11.23 | 418 |
| 17 | 6.91 | 419 |
| | $10^4 \cdot k = 965$ | |

Versuch 41.

| Paraffinkölbchen. Chromsäure von MERCK. $C_{CrO_3} = 0.002446$; $C_{Ester} = 1\,\%$ $a = 37.90$ | | |
|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 2 | 31.25 | 418 |
| 4 | 25.85 | 415 |
| 6 | 21.25 | 419 |
| 9 | 15.90 | 419 |
| 12 | 11.88 | 420 |
| 15 | 8.88 | 420 |
| 19 | 6.00 | 421 |
| | | $10^4 = 965$ |

Versuche 31 und 31a.

Chromsäure von KAHLBAUM. $C_{CrO_3} = 0.001223$; $C_{Ester} = 1\,\%$

| Paraffinkölbchen $a = 31.90$ | | | Platinkölbchen $a = 32.75$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Min. | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | $t$ Min. | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 4 | 26.23 | 210 | 3 | 28.39 | 207 |
| 8 | 21.63 | 211 | 7 | 23.35 | 210 |
| 12 | 17.76 | 212 | 11 | 19.27 | 209 |
| 16 | 14.70 | 210 | 16 | 15.16 | 209 |
| 21 | 11.54 | 210 | 21 | 11.92 | 209 |
| 26 | 9.12 | 210 | 26 | 9.38 | 209 |
| 35 | 5.86 | 210 | 35 | 6.02 | 210 |
| 46 | 3.43 | 211 | 46 | 3.53 | 210 |
| | $10^4 \cdot k = 484$ | | | $10^4 \cdot k = 482$ | |

(Versuche 46, 46a und 35, 39a S. 278.)

Aus den angeführten Beispielen sieht man, dafs die katalytische Zersetzung des Diazoessigesters durch keine andere Reaktion gestört wird und dafs man diese Katalyse zu der Bestimmung der H·-Ionkonzentration in den Chromat- und Chromsäurelösungen gut ver-

Versuche 46 und 46a.

$C_{CrO_3} = 0.000344$ (von MERCK); $C_{Ester} = 1\,\%$

| Platinkölbchen $a = 34.00$ | | | Paraffinkölbchen $a = 36.37$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 7 | 31.06 | 56.1 | 7 | 33.18 | 57.9 |
| 24 | 24.87 | 56.6 | 21 | 27.47 | 58.0 |
| 47 | 18.47 | 56.4 | 41 | 20.95 | 58.4 |
| 75 | 12.97 | 55.8 | 69 | 14.25 | 58.9 |
| 111 | 8.27 | 55.3 | 119 | 7.17 | 58.7 |
| | $10^4 \cdot k = 129$ | | | $10^4 \cdot k = 134$ | |

Versuche 35 und 39a.

Praffinkölbchen. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0604$; $C_{Ester} = {}^1/_2\,\%$

| MERCKS Präparat 3 mal umkrystallisiert $a = 35.67$ | | | KAHLBAUMS Präp. 3 mal umkrystallisiert $a = 33.06$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 12 | 32.66 | 31.9 | 10 | 30.76 | 31.3 |
| 24 | 29.94 | 31.6 | 25 | 27.57 | 31.6 |
| 39 | 26.85 | 31.6 | 55 | 22.16 | 31.6 |
| 69 | 21.68 | 31.3 | 100 | 15.99 | 31.6 |
| 122 | 15.11 | 30.6 | 160 | 10.39 | 31.3 |
| | $10^4 \cdot k = 73$ | | | $10^4 \cdot k = 73$ | |

werten kann. Aus denselben Beispielen ist auch zu sehen, dafs man mit Paraffinkölbchen ebensogut, wie mit Platinkölbchen arbeiten kann. Die kleinen Abweichungen in sehr verdünnten Lösungen liegen nicht aufserhalb sonstiger Versuchsfehler und die Mittelwerte aus mehreren Versuchen dürften bis 2 % genau sein. Um von den eventuellen präparativen Fehlern möglichst frei zu sein, habe ich die Chromsäure- und Kaliumdichromatpräparate verschiedener Herkunft miteinander verglichen. Die Chromsäure war entweder „MERCKS garantiert reines Präparat“, „extra schwefelsäurefrei“, oder das reinste KAHLBAUMsche Präparat und wurde direkt angewendet. Versuche 32 und 41 (S. 277) zeigen die sehr gute Übereinstimmung. Die Kaliumdichromatpräparate stammten auch von diesen beiden Firmen und wurden vor der Anwendung zwei- bis dreimal umkrystallisiert und wie üblich bei 120—180° bis zum konstanten Gewicht getrocknet (Versuch 35 und 39a). Wo

das Kaliummonochromat zur Anwendung kam, wurde es ebenso behandelt. Die Lösungen von Kaliumdi- und -monochromat wurden durch direktes Abwägen hergestellt, diejenigen von Chromsäure jodometrisch gegen die Kaliumdichromatlösungen eingestellt. Die nachstehende Tabelle 2 möge zeigen, wie genau übereinstimmend mit Lösungen von Kaliumdichromat sich auch Lösungen von Kaliummonochromat durch direktes Abwägen herstellen lassen.[1]

Tabelle 2.

| Substanz | Abgewogen u. in 1 l gelöst g | Konzentration der Lösung in Mol. pro Liter | ccm Thiosulfat verbraucht von 20 ccm der Lösung Mittel aus je 3 Titrationen |
|---|---|---|---|
| 1) $K_2Cr_2O_7$ | 3.9440 | 0.01339 | 21.50 |
| 2) $K_2Cr_2O_7$ | 3.9440 | 0.01339 | 21.51 |
| 3) $K_2CrO_4$ | 2.6033 | 0.01339 | 10.76 |

Der Diazoessigester wurde aus Glykokolester gemacht und weiter nach ausführlichen Angaben von W. Fraenkel behandelt. Bei jeder Versuchsreihe wurden Nullversuche gemacht, d. h. 20 ccm der für die Reaktion benutzten Diazoessigesterlösung ohne Zusatz von Katalysator in einem Reaktionskölbchen geschüttelt und die dabei entwickelte Gasmenge gemessen.

In Übereinstimmung mit W. Fraenkels Angaben hat sich gezeigt, dafs 20 ccm einer 1 $^0/_0$igen wässerigen Lösung des über festem Barythydrat aufbewahrten und dann frisch überdestillierten Präparates in 2—3 Stunden nicht mehr als 1.5 ccm in Platin bzw. Paraffinkölbchen und etwa 0.3—0.4 ccm in Glaskölbchen entwickelte, während die in anderen Kölbchen parallelgehende Reaktion schon längst am Ende war (40—45 ccm $N_2$). Aufserdem hat schon W. Fraenkel festgestellt, dafs auch die etwas mehr Gas entwickelnden Diazoessigester-Präparate beim Zusatz bekannter Mengen Säure dieselbe Geschwindigkeitskonstante geben wie die ganz frischen. Das wird von W. Fraenkel darauf zurückgeführt, dafs die äufserst kleine $H^{\cdot}$-Ionkonzentration, welche teilweise von dem Wasser, teilweise von dem sich aus Diazoessigester bildenden Glykolester oder anderen Umwandlungprodukten bzw. Verunreinigungen desselben, stammen, durch den Säurezusatz zum Verschwinden gebracht und daher un-

[1] Vergl. dagegen Bruhns, *Z. anorg. Chem.* **49**, 280.

schädlich gemacht wird, weil eine so schwache Dissoziation durch die zugesetzte Säure ganz zurückgedrängt wird.[1]

Aus seinen zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Säuren, bei welchen die H˙-Ionkonzentration in voraus bekannt war, hat W. Fraenkel den Koeffizient $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}}$ bestimmt, welcher die Geschwindigkeitskonstante $k$ der Diazoessigester-Katalyse bei der Einheit der H˙-Ionkonzentration darstellt.[2] Folglich kann man umgekehrt mit Hilfe dieses Koeffizienten $k_h$ und der experimentell in einer Lösung bestimmten Geschwindigkeitskonstante $k$ die unbekannte H˙-Ionkonzentration derselben in sehr einfacher Weise ausrechnen nach der Gleichung:

$$C_{H^\cdot} = \frac{k}{k_h}.$$

$k_h$ wurde von W. Fraenkel für 25° aus 26 Versuchen mit verschiedenen wässerigen Säuren — hauptsächlich Salpeter- und Pikrinsäure — im Mittel zu 38.5 gefunden. Die einzelnen Abweichungen von diesem Mittelwerte betrugen etwa 4 %.

In den von mir gemachten Versuchen mit bekannten Salpetersäurelösungen habe ich einen praktisch gleichen Mittelwert wie W. Fraenkel erhalten. Da diese Versuche gleichzeitig auch die Verwendbarkeit von Paraffinkölbchen an bekannten Salpetersäurelösungen demonstrieren können, führe ich sie im folgenden vollständig an.

Versuch 1.

$C_{HNO_3} = 0.00121$; $C_{Ester} = 1\,\%$

Platinkölbchen

$a = 33.22$

| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 3 | 28.9 | 202 |
| 6 | 25.1 | 203 |
| 10 | 20.85 | 202 |
| 19 | 13.84 | 200 |
| 30 | 8.5 | 197 |

$10^4 \cdot k = 463$

$k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 38.3$

Wiederholt: 38.2

[1] W. Fraenkel, Dissertation, S. 17. Diazoessigester besitzt übrigens bekanntlich auch, allerdings verschwindend geringe saure Eigenschaften.

[2] l. c. S. 22.

Versuche 3 und 3a.

$C_{HNO_3} = 0.000106$; $C_{Ester} = 1\,\%$

| | Platinkölbchen $a = 35.34$ | | | Paraffinkölbchen $a = 35.12$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 15 | 33.37 | 19.0 | 15 | 33.03 | 18.0 |
| 30 | 31.49 | 18.2 | 30 | 31.09 | 17.9 |
| 48 | 29.35 | 17.9 | 48 | 28.82 | 18.0 |
| 68 | 27.18 | 17.6 | 68 | 26.50 | 18.0 |
| 93 | 24.56 | 17.6 | 93 | 23.88 | 18.0 |
| 131 | 21.18 | 17.4 | 131 | 20.40 | 18.0 |
| | $10^4 \cdot k = 41.2$ | | | $10^4 \cdot k = 41.4$ | |
| | $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 38.9$ | | | $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 39.1$ | |
| | Wiederholt: **38.8** | | | Wiederholt: **39.0** | |

Wie man sieht, wurden auch bei Salpetersäure in Platin- und Paraffinkölbchen sehr nahe gleiche Werte erhalten.

Für die Berechnung der H˙-Ionkonzentration wurde der Koeffizient $k_h$ gleich 38.5 genommen, welche Gröfse in Anbetracht unvermeidlicher Versuchsfehler den wahrscheinlichsten Betrag des Koeffizienten $k_h$ bei 25° darstellt. Als obere Grenze der H˙-Ionkonzentration, welche bei 25° mit der Diazoessigestermethode bequem mefsbar ist, kann man eine 0.0025 molare H˙-Ionlösung angeben, wo die Hälfte des Diazoessigesters in etwa 9 Minuten zersetzt wird und als untere ebenso noch bequem mefsbare Reaktion die mit etwa 0.00008 Mol. H˙-Ion pro Liter, wo auch noch die Hälfte des Umsatzes bei 25° bereits in $4^1/_2$ Stunden erreicht wird.

## Resultate.

### Verdünnte Lösungen.

Da ich, wie am Anfang geschildert, durch das so verschiedene Verhalten der Chromate in bezug auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu der Untersuchung ihres Zustandes in wässerigen Lösungen veranlafst bin, und da es sich dort bei der Katalyse um sehr verdünnte Lösungen handelte, lag mir daran, solche sehr verdünnte Lösungen auch in bezug auf ihren H˙-Iongehalt zu untersuchen.

Diese Versuche hatten auch den Zweck, das Verhalten der freien Chromsäure bei starken Verdünnungen festzustellen.

schädlich gemacht wird, weil eine so schwache Dissoziation durch die zugesetzte Säure ganz zurückgedrängt wird.[1]

Aus seinen zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Säuren, bei welchen die H'-Ionkonzentration in voraus bekannt war, hat W. Fraenkel den Koeffizient $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}}$ bestimmt, welcher die Geschwindigkeitskonstante $k$ der Diazoessigester - Katalyse bei der Einheit der H'-Ionkonzentration darstellt.[2] Folglich kann man umgekehrt mit Hilfe dieses Koeffizienten $k_h$ und der experimentell in einer Lösung bestimmten Geschwindigkeitskonstante $k$ die unbekannte H'-Ionkonzentration derselben in sehr einfacher Weise ausrechnen nach der Gleichung:

$$C_{H^\cdot} = \frac{k}{k_h} \cdot$$

$k_h$ wurde von W. Fraenkel für 25° aus 26 Versuchen mit verschiedenen wässerigen Säuren — hauptsächlich Salpeter- und Pikrinsäure — im Mittel zu 38.5 gefunden. Die einzelnen Abweichungen von diesem Mittelwerte betrugen etwa 4 %.

In den von mir gemachten Versuchen mit bekannten Salpetersäurelösungen habe ich einen praktisch gleichen Mittelwert wie W. Fraenkel erhalten. Da diese Versuche gleichzeitig auch die Verwendbarkeit von Paraffinkölbchen an bekannten Salpetersäurelösungen demonstrieren können, führe ich sie im folgenden vollständig an.

Versuch 1.

$C_{HNO_3} = 0.00121$; $C_{Ester} = 1$ %
Platinkölbchen
$a = 33.22$

| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
|---|---|---|
| 3 | 28.9 | 202 |
| 6 | 25.1 | 203 |
| 10 | 20.85 | 202 |
| 19 | 13.84 | 200 |
| 30 | 8.5 | 197 |

$10^4 \cdot k = 463$

$k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 38.3$

Wiederholt: 38.2

[1] W. Fraenkel, Dissertation, S. 17. Diazoessigester besitzt übrigens bekanntlich auch, allerdings verschwindend geringe saure Eigenschaften.

[2] l. c. S. 22.

Versuche 3 und 3a.

$C_{HNO_3} = 0.000106$; $C_{Ester} = 1\,\%$

| Platinkölbchen $a = 35.34$ | | | Paraffinkölbchen $a = 35.12$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | $t$ Minuten | $a - x$ | $0.4343\ k \cdot 10^4$ |
| 15 | 33.37 | 19.0 | 15 | 33.03 | 18.0 |
| 30 | 31.49 | 18.2 | 30 | 31.09 | 17.9 |
| 48 | 29.35 | 17.9 | 48 | 28.82 | 18.0 |
| 68 | 27.18 | 17.6 | 68 | 26.50 | 18.0 |
| 93 | 24.56 | 17.6 | 93 | 23.88 | 18.0 |
| 131 | 21.18 | 17.4 | 131 | 20.40 | 18.0 |
| $10^4 \cdot k = 41.2$ | | | $10^4 \cdot k = 41.4$ | | |
| $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 38.9$ | | | $k_h = \frac{k}{C_{H^\cdot}} = 39.1$ | | |
| Wiederholt: 38.8 | | | Wiederholt: 39.0 | | |

Wie man sieht, wurden auch bei Salpetersäure in Platin- und Paraffinkölbchen sehr nahe gleiche Werte erhalten.

Für die Berechnung der H'-Ionkonzentration wurde der Koeffizient $k_h$ gleich 38.5 genommen, welche Gröfse in Anbetracht unvermeidlicher Versuchsfehler den wahrscheinlichsten Betrag des Koeffizienten $k_h$ bei 25° darstellt. Als obere Grenze der H'-Ionkonzentration, welche bei 25° mit der Diazoessigestermethode bequem mefsbar ist, kann man eine 0.0025 molare H'-Ionlösung angeben, wo die Hälfte des Diazoessigesters in etwa 9 Minuten zersetzt wird und als untere ebenso noch bequem mefsbare Reaktion die mit etwa 0.00008 Mol. H'-Ion pro Liter, wo auch noch die Hälfte des Umsatzes bei 25° bereits in $4^1/_2$ Stunden erreicht wird.

## Resultate.

### Verdünnte Lösungen.

Da ich, wie am Anfang geschildert, durch das so verschiedene Verhalten der Chromate in bezug auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds zu der Untersuchung ihres Zustandes in wässerigen Lösungen veranlafst bin, und da es sich dort bei der Katalyse um sehr verdünnte Lösungen handelte, lag mir daran, solche sehr verdünnte Lösungen auch in bezug auf ihren H'-Iongehalt zu untersuchen.

Diese Versuche hatten auch den Zweck, das Verhalten der freien Chromsäure bei starken Verdünnungen festzustellen.

## Versuche. I. Serie: Verdünnte Lösungen.

### Erste Reihe: Freie Chromsäure.

| Versuch | | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 41a. Chromsäure-Merck | $t$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 9 | 12 | 15 | 19 | | | | | |
| $C_{CrO_3}$ = 0.002446. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 37.90 | 31.25 | 25.85 | 21.25 | 19.90 | 11.88 | 8.88 | 6.00 | | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 418 | 415 | 419 | 419 | 420 | 420 | 421 | | | | 965 | 0.00250 |
| Vers. 32a. Chromsäure-Kahlbaum | $t$ | 0 | 2 | 5 | 8 | 12 | 17 | 27 | | | | | | |
| $C_{CrO_3}$ = 0.002446. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 35.68 | 29.36 | 22.09 | 16.54 | 11.23 | 6.91 | 2.56 | | | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 423 | 416 | 417 | 418 | 419 | 423 | | | | | 965 | 0.00250 |
| Vers. 9. Chromsäure-Merck | $t$ | 0 | 3 | 7½ | 12 | 16 | 21 | 26 | 31 | 37 | 44 | 51 | | |
| $C_{CrO_3}$ 0.00 218. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 34.41 | 30.02 | 24.37 | 19.60 | 16.41 | 12.96 | 10.31 | 8.13 | 6.19 | 4.46 | 3.25 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 198 | 199 | 204 | 201 | 202 | 201 | 202 | 201 | 202 | 201 | 463 | 0.00120 |
| Versuch 9a. | $t$ | 0 | 3 | 7½ | 12 | 17 | 21 | 26 | 31 | 37 | 44 | 51 | | |
| Alles wie im | $a-x$ | 32.49 | 28.19 | 22.79 | 18.47 | 14.62 | 12.17 | 9.65 | 7.57 | 5.78 | 4.21 | 3.08 | | |
| Versuch 9 | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 205 | 205 | 204 | 204 | 203 | 203 | 204 | 203 | 202 | 201 | 467 | 0.00121 |
| Vers. 42. Chromsäure-Merck | $t$ | 0 | 3 | 7 | 11 | 15 | 19 | 24 | 43 | 56 | 72 | | | |
| $C_{CrO_3}$=0.000602. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 31.22 | 29.25 | 26.66 | 24.29 | 22.13 | 20.16 | 17.97 | 11.64 | 8.65 | 5.99 | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 94.8 | 97.9 | 99.1 | 99.6 | 99.9 | 100 | 99.7 | 99.5 | 99.6 | | 229 | 0.000595 |
| Vers. 11. Chromsäure-Merck | $t$ | 0 | 4½ | 12 | 22½ | 32 | 46 | 64 | 76 | | | | | |
| $C_{CrO_3}$=0.000609. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 33.81 | 30.44 | 25.55 | 19.98 | 16.02 | 11.53 | 7.66 | 5.81 | | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 102 | 101 | 102 | 101 | 102 | 101 | 101 | | | | 232 | 0.000604 |
| Vers. 45. Chromsäure-Merck | $t$ | 0 | 7½ | 14 | 24 | 34 | 46 | 60 | 75 | 91 | 111 | 132 | | |
| $C_{CrO_3}$=0.000172. $C_{Est.}$ = 1 % | $a-x$ | 38.50 | 36.67 | 35.15 | 32.91 | 30.82 | 28.40 | 25.88 | 23.39 | 21.06 | 18.46 | 16.16 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 28.3 | 28.3 | 28.4 | 28.5 | 28.5 | 28.5 | 28.6 | 28.5 | 28.5 | 28.3 | 65.4 | 0.000169 |
| Versuch 45a. | $t$ | 0 | 7 | 14 | 24 | 34 | 47 | 62 | 76 | 91 | 111 | 132 | | |
| Alles wie im Versuch 45. | $a-x$ | 37.99 | 36.31 | 34.76 | 32.64 | 30.71 | 28.36 | 25.89 | 23.82 | 21.80 | 19.59 | 17.59 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 28.1 | 27.6 | 27.5 | 27.2 | 27.0 | 26.9 | 26.4 | 26.3 | 25.9 | 25.3 | 62.2 | 0.000162 |

Zweite Reihe: Chromsäure + Dichromat.

| | | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . 13. $C_{CrO_3}=0.001218$. | $t$ | 0 | 4 | 7 | 10½ | 14 | 18 | 22 | 27 | 34 | 44 | 54 | | |
| $O_7=0.000607$. $C_{Est.}=1\,\%$ | $a-x$ | 30.17 | 24.97 | 21.67 | 18.37 | 15.56 | 12.93 | 10.66 | 8.43 | 6.02 | 3.73 | 2.33 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **205** | **205** | **205** | **205** | **204** | **205** | **205** | **206** | **206** | **206** | **472** | **0.00122** |
| 8. Alles wie im Vers. 13 | $t$ | 0 | 2 | 6 | 10 | 15 | 20 | 27 | 35 | 47 | | | | |
| andere $K_2Cr_2O_7$-Lösg.) | $a-x$ | 30.50 | 27.13 | 22.50 | 18.66 | 14.80 | 11.75 | 8.45 | 5.86 | 3.30 | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **203** | **203** | **203** | **203** | **202** | **203** | **202** | **203** | | | **467** | **0.00121** |
| Versuch 19. | $t$ | 0 | 3 | 7 | 11 | 16 | 22 | 28 | 36 | 48 | | | | |
| lles wie im Vers. 13 | $a-x$ | 29.47 | 25.57 | 21.18 | 17.55 | 13.83 | 10.42 | 7.82 | 5.86 | 3.00 | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **205** | **205** | **205** | **205** | **205** | **206** | **206** | **206** | | | **472** | **0.00122** |
| . 12. $C_{CrO_3}=0.000609$. | $t$ | 0 | 5½ | 13 | 22 | 31 | 40 | 55 | 74 | 90 | | | | |
| $O_7=0.000304$. $C_{Est.}=1\,\%$ | $a-x$ | 35.15 | 31.02 | 26.02 | 21.21 | 17.24 | 14.07 | 10.02 | 6.50 | 4.57 | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **99** | **100** | **100** | **100** | **99** | **99** | **99** | **98** | | | **230** | **0.000598** |
| Versuch 12a. | $t$ | 0 | 3 | 7 | 15 | 23 | 33 | 45 | 61 | 88 | | | | |
| lles wie im Vers. 12 | $a-x$ | 33.74 | 31.45 | 28.60 | 23.66 | 19.56 | 15.43 | 11.68 | 7.98 | 4.22 | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **102** | **102** | **103** | **103** | **103** | **102** | **103** | **103** | | | **237** | **0.000616** |

Dritte Reihe: Chromsäure + Monochromat.

| | | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . 16. $C_{CrO_3}=0.001218$. | $t$ | 0 | 6 | 10 | 14 | 19 | 25 | 32 | 40½ | 50 | 60 | 78 | | |
| $=0.0003038$. $C_{Est.}=1\,\%$ | $a-x$ | 32.33 | 26.18 | 22.77 | 19.77 | 16.54 | 13.44 | 10.51 | 7.77 | 5.60 | 3.93 | 2.10 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **153** | **152** | **153** | **153** | **152** | **153** | **153** | **152** | **152** | **152** | **352** | **0.000915** |
| Versuch 16a. | $t$ | 0 | 4½ | 8 | 12 | 17 | 23 | 30 | 38 | 48 | 58 | 76 | | |
| lles wie im Vers. 16 | $a-x$ | 30.24 | 25.69 | 22.70 | 19.62 | 16.37 | 13.22 | 10.28 | 7.73 | 5.43 | 3.81 | 1.98 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **157** | **156** | **156** | **156** | **156** | **156** | **156** | **155** | **155** | **156** | **359** | **0.000933** |
| Versuch 16b. | $t$ | 0 | 3 | 7 | 11 | 16 | 22 | 28 | 36 | 48 | | | | |
| lles wie im Vers. 16 | $a-x$ | 31.46 | 28.23 | 24.39 | 21.12 | 17.65 | 14.22 | 11.46 | 8.60 | 5.56 | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | **157** | **158** | **157** | **157** | **157** | **157** | **156** | **157** | | | **362** | **0.000941** |

| | | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 17. $C_{CrO_3} = 0.001218$. | $t$ | 0 | 4 | 8 | 12 | 17 | 23 | 30 | 38 | 48 | 58 | 76 | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000607$. $C_{Est.} = 1\,\%$ | $a-x$ | 32.12 | 29.24 | 26.61 | 24.19 | 21.50 | 18.71 | 15.83 | 13.08 | 10.33 | 8.20 | 5.30 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 102 | 102 | 103 | 103 | 102 | 102 | 103 | 103 | 102 | 103 | 237 | 0.000616 |
| Versuch 17a. | $t$ | 0 | 4 | 8 | 12 | 17 | 23 | 30 | 38 | 48 | 58 | 76 | | |
| Alles wie im Vers. 17 | $a-x$ | 31.65 | 28.75 | 26.12 | 23.77 | 21.10 | 18.28 | 15.47 | 12.80 | 10.09 | 7.94 | 5.14 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 104 | 103 | 103 | 104 | 104 | 239 | 0.000622 |
| Versuch 17b. | $t$ | 0 | 4 | $9^1/_2$ | 13 | 19 | 25 | 33 | 45 | | | | | |
| Alles wie im Vers. 17 | $a-x$ | 31.35 | 28.53 | 25.02 | 23.06 | 20.04 | 17.38 | 14.44 | 10.97 | | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 102 | 103 | 103 | 102 | 102 | 102 | 102 | | | | 235 | 0.000610 |

## II. Serie: Konzentriertere Lösungen.

Vierte Reihe: Reine Dichromatlösungen.

| | | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 51. Kaliumdichromat-Merck | $t$ | 0 | 5 | 10 | 15 | 21 | 31 | 40 | 50 | 62 | 75 | 95 | | |
| 3 mal umkrist. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.2208$. | $a-x$ | 29.99 | 27.50 | 25.16 | 23.15 | 20.83 | 17.44 | 14.96 | 12.56 | 10.18 | 8.10 | 5.81 | | |
| $C_{Est.} = {}^2/_3\,\%$. Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 75.4 | 76.3 | 74.9 | 75.4 | 75.9 | 75.5 | 75.6 | 75.7 | 75.8 | 75.0 | 174 | 0.000451 |
| Versuch 51a. | $t$ | 0 | 4 | 8 | 13 | 18 | 24 | 35 | 54 | 78 | 99 | | | |
| Alles wie im Vers. 51 | $a-x$ | 28.67 | 26.77 | 24.99 | 22.94 | 21.04 | 18.97 | 15.68 | 11.38 | 7.58 | 5.31 | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 74.5 | 74.5 | 74.5 | 74.7 | 74.7 | 74.8 | 74.6 | 74.1 | 74.0 | | 172 | 0.000446 |
| Vers. 21. Kaliumdichromat-Merck | $t$ | 0 | 6 | 14 | 22 | 33 | 46 | 61 | 76 | 91 | 111 | 145 | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.1206$. $C_{Est.} = {}^2/_3\,\%$ | $a-x$ | 35.14 | 32.81 | 29.92 | 27.29 | 24.09 | 20.72 | 17.47 | 14.77 | 12.52 | 10.06 | 6.99 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 49.7 | 49.9 | 49.9 | 49.7 | 49.7 | 49.8 | 49.5 | 49.3 | 49.0 | 48.4 | 114 | 0.000297 |
| Versuch 21a. | $t$ | 0 | 8 | 17 | 26 | 39 | 54 | 69 | 85 | 104* | 138 | | | |
| Alles wie im Vers. 21 | $a-x$ | 35.50 | 32.47 | 29.30 | 26.26 | 22.81 | 19.30 | 16.29 | 13.48 | 10.94 | 7.45 | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 48.4 | 49.0 | 50.3 | 49.3 | 49.0 | 49.0 | 49.5 | 49.1 | 49.4 | | 114 | 0.000297 |
| Vers. 47. Kaliumdichrom.-Kahlb. | $t$ | 0 | 7 | 17 | 27 | 40 | 55 | 70 | 90 | 115 | 140 | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.1012$. $C_{Est.} = {}^2/_3\,\%$ | $a-x$ | 37.4 | 34.81 | 31.50 | 28.50 | 25.06 | 21.55 | 18.60 | 15.20 | 11.90 | 9.20 | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\,k \cdot 10^4$ | — | 44.7 | 43.9 | 43.7 | 43.5 | 43.5 | 43.3 | 43.5 | 43.3 | 43.5 | | 100 | 0.000260 |

| | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuch 47a. | $t$ | 0 | 7 | 17 | 28 | 41 | 55 | 70 | 90 | 115 | 140 | | |
| Alles wie im Vers. 47 | $a-x$ | 34.30 | 31.93 | 28.92 | 25.90 | 22.82 | 19.92 | 17.28 | 14.22 | 11.22 | 8.82 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 44.4 | 43.6 | 43.6 | 43.2 | 42.9 | 42.8 | 42.5 | 42.2 | 42.1 | 99 | 0.000258 |
| Vers. 23. Kaliumdichromat-Merck | $t$ | 0 | 9 | 19 | 30 | 42 | 60 | 94 | 146 | 176 | 214 | | |
| I. Frakt. (2mal umkr.) $C_{K_2Cr_2O_7}$ = | $a-x$ | 34.60 | 32.40 | 30.11 | 27.80 | 25.43 | 22.30 | 17.40 | 11.95 | 9.65 | 7.37 | | |
| 0.0604. $C_{Est.} = 2/3$ %. Paraffinkölb. | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 31.7 | 31.8 | 31.7 | 31.8 | 31.8 | 31.8 | 31.6 | 31.5 | 31.4 | 73 | 0.000190 |
| Versuch 23a. | $t$ | 0 | 9 | 19 | 30 | 42 | 74 | 94 | 115 | 176 | 214 | | |
| Alles wie im Vers. 23 | $a-x$ | 33.02 | 30.92 | 28.81 | 26.54 | 24.39 | 19.42 | 16.99 | 14.81 | 9.93 | 7.82 | | |
| Platinkölchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 31.8 | 31.2 | 31.6 | 31.3 | 31.2 | 30.7 | 30.3 | 29.7 | 29.2 | 72 | 0.000187 |
| Vers. 36. Kaliumdichromat-Merck | $t$ | 0 | 12 | 24 | 39 | 54 | 69 | 90 | 129 | | | | |
| II. Frakt. (3mal umkr.) $C_{K_2Cr_2O_7}$ = | $a-x$ | 32.92 | 30.14 | 27.60 | 24.70 | 22.09 | 19.77 | 16.90 | 13.35 | | | | |
| 0.0604. $C_{Est.} = 2/3$ %. Paraffink. | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 32.0 | 31.9 | 32.0 | 32.1 | 32.1 | 32.1 | 30.4 | | | 73 | 0.000190 |
| Versuch 36a. | $t$ | 0 | 6 | 18 | 30 | 45 | 60 | 75 | 96 | 128 | | | |
| Alles wie im Vers. 36 | $a-x$ | 32.40 | 31.04 | 28.53 | 26.23 | 23.65 | 21.38 | 19.35 | 16.80 | 13.70 | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 31.2 | 30.8 | 30.6 | 30.4 | 30.1 | 30.0 | 29.6 | 29.2 | | 70 | 0.000182 |
| Vers. 35a. Kaliumdichromat-Merck | $t$ | 0 | 24 | 54 | 90 | 122 | | | | | | | |
| III. Frakt. (4mal umkr.) $C_{K_2Cr_2O_7}$ = | $a-x$ | 34.69 | 29.04 | 23.14 | 17.59 | 13.94 | | | | | | | |
| 0.0604. $C_{Est.} = 2/3$ %. Paraffink. | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 32.2 | 32.5 | 32.7 | 32.4 | | | | | | 74 | 0.000194 |
| Vers. 39. Kaliumdichromat-Kahlb. | $t$ | 0 | 25 | 55 | 100 | 125 | | | | | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7}$ = 0.0604. $C_{Est.} = 2/3$ % | $a-x$ | 34.34 | 28.77 | 23.43 | 17.40 | 14.88 | | | | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 30.8 | 30.2 | 29.5 | 29.1 | | | | | | 70 | 0.000181 |
| Vers. 20. Kaliumchromat-Merck | $t$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 55 | 75 | 99 | | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7}$ = 0.0482. $C_{Est.} = 2/3$ % | $a-x$ | 34.32 | 32.12 | 29.90 | 27.98 | 26.23 | 23.82 | 20.98 | 17.97 | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 28.8 | 29.9 | 29.6 | 29.2 | 28.8 | 28.5 | 28.4 | | | 66 | 0.000172 |
| Versuch 20a. | $t$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 55 | 75 | 99 | | | | |
| Alles wie im Vers. 20 | $a-x$ | 32.17 | 30.10 | 28.08 | 26.29 | 24.62 | 22.38 | 19.70 | 16.98 | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | 28.9 | 29.5 | 29.2 | 29.0 | 28.7 | 28.4 | 28.0 | | | 66 | 0.000172 |

| | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 22. Kaliumdichromat-Kahlb. | $t$ | 0 | 16 | 39 | 69 | 104 | 138 | | | | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0482$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 34.50 | 31.12 | 26.80 | 22.10 | 17.60 | 14.15 | | | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 28.0 | 28.2 | 28.0 | 28.1 | 28.0 | | | | | 65 | 0.000168 |
| Versuch 22a. | $t$ | 0 | 14 | 32 | 61 | 91 | 144 | | | | | | |
| Alles wie im Vers. 22 | $a-x$ | 33.75 | 30.80 | 27.35 | 22.68 | 18.72 | 13.40 | | | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 28.4 | 28.5 | 28.3 | 28.1 | 28.0 | | | | | 65 | 0.000168 |
| Versuch 24. | $t$ | 0 | 21 | 51 | 85 | 137 | 205 | | | | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0302$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 33.10 | 29.89 | 25.83 | 21.91 | 17.14 | 12.64 | | | | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 21.1 | 21.1 | 21.1 | 20.9 | 20.4 | | | | | 48.7 | 0.000126 |
| Versuch 24a. | $t$ | 0 | 19 | 42 | 74 | 115 | 176 | 214 | | | | | |
| Alles wie im Vers. 24 | $a-x$ | 33.43 | 30.48 | 27.17 | 23.26 | 19.02 | 14.10 | 11.70 | | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 21.5 | 21.4 | 21.3 | 21.3 | 21.3 | 21.3 | | | | 49 | 0.000127 |
| Versuch 52. | $t$ | 0 | 20 | 57 | 83 | 113 | 143 | 173 | 210 | 260 | | | |
| $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.01694$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 38.86 | 36.07 | 31.72 | 29.03 | 26.84 | 24.03 | 21.91 | 19.37 | 16.63 | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 16.1 | 15.7 | 15.3 | 14.9 | 14.6 | 14.4 | 14.3 | 14.2 | | 36 | 0.000093 |
| Versuch 52a. | $t$ | 0 | 10 | 27 | 47 | 73 | 103 | 133 | 163 | 220 | 280 | | |
| Alles wie im Vers. 52 | $a-x$ | 36.79 | 35.42 | 33.25 | 30.92 | 28.06 | 25.16 | 22.58 | 20.27 | 15.98 | 13.11 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 16.5 | 16.3 | 16.1 | 16.1 | 16.0 | 16.0 | 15.9 | 16.0 | 16.0 | 37 | 0.000096 |
| | | **Fünfte Reihe: Dichromat + Monochromat.** | | | | | | | | | | | |
| Vers. 49. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.1012 +$ | $t$ | 0 | 10 | 27 | 46 | 68 | 94 | 120 | 160 | | | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.0001875$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 37.11 | 34.65 | 30.87 | 26.98 | 23.16 | 19.33 | 16.08 | 12.20 | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 29.8 | 29.6 | 30.1 | 30.1 | 30.1 | 30.3 | 30.2 | | | 69.1 | 0.000179 |
| Versuch 49a. | $t$ | 0 | 10 | 27 | 46 | 68 | 94 | 120 | 160 | | | | |
| Alles wie im Vers. 49 | $a-x$ | 35.06 | 32.74 | 29.11 | 25.48 | 21.88 | 18.28 | 15.18 | 11.57 | | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\, k \cdot 10^4$ | — | 29.7 | 29.9 | 30.1 | 30.1 | 30.1 | 30.3 | 30.1 | | | 69.1 | 0.000179 |

| Versuch | | | | | | | | | | | | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Vers. 48. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.1012 +$ | $t$ | 0 | 7 | 17 | 27 | 40 | 55 | 70 | 90 | 115 | 140 | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000275$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 35.70 | 34.34 | 32.52 | 30.82 | 28.73 | 26.47 | 24.42 | 21.92 | 19.12 | 16.62 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **24.1** | **23.8** | **23.7** | **23.6** | **23.6** | **23.6** | **23.5** | **23.6** | **23.6** | **54.3** | **0.000141** |
| Versuch 48a. | $t$ | 0 | 7 | 17 | 28 | 41 | 55 | 70 | 90 | 115 | 140 | | |
| Alles wie im Vers. 48 | $a-x$ | 33.96 | 32.68 | 31.00 | 29.22 | 27.26 | 25.34 | 23.49 | 21.14 | 18.59 | 16.34 | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **23.9** | **23.3** | **23.3** | **23.3** | **23.1** | **22.9** | **22.9** | **22.8** | **22.7** | **53.4** | **0.000139** |
| Vers. 50. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.1012 +$ | $t$ | 0 | 10 | 27 | 46 | 68 | 94 | 120 | 160 | 220 | | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000550$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 36.86 | 35.71 | 33.75 | 31.70 | 29.45 | 27.05 | 24.80 | 21.77 | 17.96 | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **13.8** | **14.2** | **14.2** | **14.3** | **14.3** | **14.3** | **14.3** | **14.2** | | **32.7** | **0.000085** |
| Versuch 50a. | $t$ | 0 | 9 | 26 | 45 | 67 | 93 | 119 | 150 | 210 | | | |
| Alles wie im Vers. 50 | $a-x$ | 36.19 | 35.13 | 33.26 | 31.21 | 28.99 | 26.61 | 24.36 | 22.08 | 18.13 | | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **14.3** | **14.1** | **14.3** | **14.4** | **14.4** | **14.4** | **14.3** | **14.3** | | **32.9** | **0.000086** |
| Vers. 40a. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0604 +$ | $t$ | 0 | 19 | 34 | 49 | 70 | 94 | 119 | 154 | 220 | | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000275$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 34.01 | 31.83 | 30.15 | 28.65 | 26.60 | 24.55 | 22.52 | 19.87 | 15.75 | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **15.2** | **15.4** | **15.2** | **15.2** | **15.1** | **15.0** | **15.2** | **15.2** | | **35.0** | **0.000091** |
| Vers. 43. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0604 +$ | $t$ | 0 | 17 | 40 | 65 | 89 | 121 | 155 | 191 | 249 | | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000275$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 36.01 | 34.05 | 31.54 | 29.14 | 27.87 | 24.41 | 21.97 | 19.65 | 16.65 | | | |
| Platinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **14.3** | **14.4** | **14.1** | **14.1** | **13.9** | **13.9** | **13.8** | **13.4** | | **33** | **0.000084** |
| Vers. 44. $C_{K_2Cr_2O_7} = 0.0604 +$ | $t$ | 0 | 14 | 31 | 49 | 69 | 92 | 114 | 139 | 169 | 239 | | |
| $C_{K_2CrO_4} = 0.000138$. $C_{Est.} = {}^2/_3$ % | $a-x$ | 34.76 | 32.50 | 29.93 | 27.42 | 24.87 | 22.27 | 20.00 | 17.70 | 15.27 | 10.85 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **20.9** | 21.0 | 21.0 | **21.1** | 21.0 | 21.1 | **21.1** | 21.1 | 21.1 | **48.6** | **0.000126** |
| Versuch 44a. | $t$ | 0 | 16 | 37 | 53 | 74 | 97 | 123 | 158 | 199 | 234 | | |
| Alles wie im Vers. 44 | $a-x$ | 34.51 | 31.97 | 28.85 | 26.68 | 24.12 | 21.57 | 19.01 | 16.01 | 13.13 | 11.04 | | |
| Paraffinkölbchen | $0.4343\ k \cdot 10^4$ | — | **20.8** | **21.0** | **21.1** | **21.0** | **21.0** | 21.1 | **21.1** | **21.1** | **21.1** | **48.6** | **0.000126** |

Da die von mir benutzte Methode der Diazoessigester-Katalyse noch nicht so bekannt und verbreitet ist, wie sie es vielleicht verdient, habe ich meine Versuche hier als Beispiel ausführlich angegeben. Die Bezeichnungen sind dieselben, wie auf S. 276.[1]

Die molekulare Leitfähigkeit freier Chromsäure[2] zeigt, dafs ihre elektrolytische Dissoziation sich mit der Verdünnung nicht merklich ändert. Diese Erscheinung hat Ostwald[3] veranlafst, für die Säure die Formel $H_2Cr_2O_7$ anzunehmen, Abegg und Cox dagegen haben sie so gedeutet, dafs die schwache Säure $H_2CrO_4$ nur einstufig vollständig dissoziiert sei. Ich habe daher versucht, mit der Verdünnung der freien Chromsäure möglichst weit zu gehen, um die dadurch verursachte $H^\cdot$-Ionkonzentrationsänderung mit Hilfe der Diazoessigester-Katalyse zu verfolgen. Die nachstehende Tabelle 3 enthält die Zusammenstellung der obenangeführten Resultate.

Tabelle 3.

$H^\cdot$-Ionbestimmungen in freier Chromsäure. $C_{Ester} = 1\,^0/_0$.

| Nr. des Versuchs | Präparat | Material des Kölbchens | $C_{CrO_3}$ | $k \cdot 10^4$ | $\frac{k}{k_h} = C_{H^\cdot}$ | Mittelwerte von $C_{H^\cdot}$ | $\frac{C_{H^\cdot}}{C_{CrO_3}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | Merck | Prf. | 0.002446 | 946 | 0.00246 | 0.00249 | 1.02 |
| 41a | " | " | 0.002446 | 965 | 0.00250 | | |
| 32 | Kahlb. | " | 0.002446 | 965 | 0.00250 | | |
| 32a | " | Pt. | 0.002446 | 965 | 0.00250 | | |
| 9 | Merck | " | 0.001218 | 433 | 0.00120 | 0.00121 | 0.99 |
| 9a | " | " | 0.001218 | 467 | 0.00121 | | |
| 31 | Kahlb. | Prf. | 0.001228 | 484 | 0.00125 | 0.00125 | 1.02 |
| 31a | " | Pt. | 0.001223 | 482 | 0.00125 | | |
| 11 | Merck | " | 0.000609 | 232 | 0.000604 | 0.000604 | 0.99 |
| 42 | " | " | 0.000602 | 229 | 0.000595 | 0.000595 | 0.99 |
| 16 | " | " | 0.000344 | 129 | 0.000335 | 0.000342 | 0.99 |
| 46a | " | Prf. | 0.000344 | 134 | 0.000348 | | |
| 45 | " | " | 0.000172 | 65 | 0.000169 | 0.000166 | 0.97 |
| 45a | " | Pt. | 0.000172 | 62 | 0.000162 | | |

Wie man sieht, ist die $H^\cdot$-Ionkonzentration in verdünnten Chromsäurelösungen innerhalb der Versuchsfehler gleich der Konzentration der Chromsäure selbst, d. h. auf 1 Atom Chrom kommt

---

[1] Die Werte $k \cdot 10^4$ in der vorletzten Spalte der Tabellen sind Mittelwerte aus einer gröfseren Zahl von Ablesungen als hier wegen Platzmangel abgedruckt sind.

[2] Walden, *Zeitschr phys. Chem.* 2, 71.

[3] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.

1 Mol. freies H'-Ion. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den WALDENschen Messungen überein und, wenn es noch möglich wäre, diese WALDENschen Messungen in dem Sinne von ABEGG und COX so zu interpretieren, daſs die Säure $H_2CrO_4$ etwa einstufig dissoziiert wäre, so zeigen doch meine Messungen, daſs man es hier mit einem vollständig dissoziierten Elektrolyten zu tun hat. Denn eine eventuelle Dissoziation des zweiten H'-Ions wird in meinen Versuchen selbst bei der weiteren ca. 15fachen Verdünnung noch nicht merklich, obwohl die von mir erreichte Verdünnung schon 5800 l pro g-Mol. $CrO_3$ (oder 11600 l pro g-Mol. $H_2Cr_2O_7$) ist. Bei dieser Verdünnung dürfte Schwefelsäure schon vollständig dissoziiert sein, da sie bereits bei $v = 1024$ nicht weit von dem Grenzwert ihrer molekularen Leitfähigkeit entfernt ist.

Es bleibt also wohl nichts übrig, als mit OSTWALD zu schlieſsen, daſs die freie Chromsäure eine starke Säure von solcher Konstitution ist, daſs auf 1 Chromatom 1 H'-Ion kommt, d. h. Dichromsäure, welche schon bei $v =$ ca. 500 vollständig in 3 Ionen 2 H' und $Cr_2O_7''$ dissoziiert ist.

Der äuſserst kleine H'-Iongehalt der ebensosehr verdünnten Kaliumdichromatlösungen lieſs sich nicht direkt bestimmen. Daraus kann man schon sehen, daſs das Kaliumdichromat wirklich das neutrale Salz der Dichromsäure ist, und daſs die Betrachtung einer sehr verdünnten Kaliumdichromatlösung als eines Gemisches aus äquivalenten Mengen $CrO_4''$ und $CrO_3$ nicht der Wirklichkeit entspricht, weil wir eben gesehen haben, daſs die $CrO_3$-Lösungen eine ihrem $CrO_3$-Gehalte gleiche Menge H'-Ion enthalten.

Die nachstehende Tabelle 4 zeigt, daſs ein Zusatz von Kaliumdichromat zu einer verdünnten Chromsäurelösung den H'-Iongehalt der letzteren nicht ändert. Die Genauigkeit, mit welcher sich der H'-Iongehalt in so verdünnten Lösungen bestimmen läſst, beträgt etwa 3 %. Ein Versuchsfehler von 10 % würde daher bei diesen Lösungen nur etwa 0.00012 bzw. 0.00006 Mol. H' pro Liter ausmachen.

(S. Tabelle 4, S. 290.)

Diese Nichtbeeinflussung der H'-Ionkonzentration der Dichromsäure durch den Kaliumdichromatzusatz erklärt sich am natürlichsten, wenn man, wie gezeigt, das letztere als das neutrale Salz der ersteren auffaſst. Allerdings könnte man hier eventuell einwenden, daſs, wenn sowohl die verdünnte Chromsäure, als auch das

Tabelle 4.

| Nr. des Vers. | Genommen als freie Chromsäure $C_{CrO_3}$ | Kaliumdichromat $C_{K_2Cr_2O_7}$ | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9 } 9a } | 0.00122 | 0 | 465 | 0.00121 |
| 13 | 0.00122 | 0.000607 | 472 | 0.00122 |
| 18 | 0.00122 | 0.000607 | 467 | 0.00121 |
| 19 | 0.00122 | 0.000607 | 472 | 0.00122 |
| 11 | 0.000609 | 0 | 232 | 0.000604 |
| 12 | 0.000609 | 0.000304 | 230 | 0.000598 |
| 12a | 0.000609 | 0.000304 | 237 | 0.000616 |

Kaliumdichromat nicht in so einfachem Verhältnis zueinander stehen, sondern jedes für sich vollständig in die $CrO_4''$ und $CrO_3$ zerfallen wäre, sie sich bei solchen Verdünnungen auch nicht mehr merklich beeinflussen würden. Es läfst sich aber noch anders zeigen, dafs ein Zerfall des Dichromations, wie etwa oben, bei diesen Lösungen praktisch unmöglich ist. Die Annahme der Reaktion $Cr_2O_7'' = CrO_4'' + CrO_3$ verlangt nämlich, dafs das $CrO_4''$-Ion neben dem $CrO_3$ also auch neben H$^\cdot$-Ion (siehe oben) in beträchtlicher Menge existieren kann. Wäre dem so, dann sollte die Änderung der H$^\cdot$-Ionkonzentration freier Chromsäure beim Zusatz von wenig Kaliummonochromat, nicht grofs und jedenfalls nicht eine stöchiometrisch-quantitative sein. Tabelle 5 zeigt aber das Entgegengesetzte.

Tabelle 5.

| Nr. d. Vers. | Genommen als Chromsäure $C_{CrO_3}$ | Kaliumchromat $C_{K_2CrO_4}$ | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ | $C_{CrO_3} - C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 } 9a } | 0.00122 | 0 | 465 | 0.001210 | |
| 16 | 0.00122 | 0.000304 | 352 } | | |
| 16a | 0.00122 | 0.000304 | 359 } | 0.000930 | 0.000292 |
| 16b | 0.00122 | 0.000304 | 362 } | | |
| 17 | 0.00122 | 0.000607 | 237 } | | |
| 17a | 0.00122 | 0.000607 | 239 } | 0.000616 | 0.000604 |
| 17b | 0.00122 | 0.000607 | 235 } | | |

Die H$^\cdot$-Ionkonzentration einer verdünnten Chromsäure wird also durch Kaliummonochromatzusatz stark erniedrigt.

Die Differenz zwischen der ohne Kaliummonochromatzusatz vorhandenen Wasserstoffkonzentration $C_{H^{\cdot}} = C_{CrO_3}$ (vgl. Tab. 3) und dem $C_{H^{\cdot}}$ nach Zusatz von $C_{K_2CrO_4}$ (die letzte Kolumne der Tabelle 5) ist, wie man sieht, innerhalb der Versuchsfehler gleich der zugesetzten Menge Kaliummonochromat. Das zugesetzte Kaliummonochromat verbraucht also eine ihm äquivalente $H^{\cdot}$-Ionmenge. Von einem merklichen Gleichgewichte ist also hierbei nichts wahrzunehmen.

Fassen wir jetzt alle aus verdünnten Lösungen gewonnenen Resultate zusammen, dann sehen wir, dafs die von Ostwald gemachte Annahme vollständig den Tatsachen entspricht, d. h. es existieren in verdünnten Lösungen kein Chromsäureanhydrid $CrO_3$ und keine Monochromsäure $H_2CrO_4$ in merklichen Mengen, sondern nur die starke Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ und ihr Salz $K_2Cr_2O_7$. Eine verdünnte Kaliummonochromatlösung verhält sich als Alkali, indem sie das $H^{\cdot}$-Ion praktisch vollständig neutralisiert und selbst in $K_2Cr_2O_7$ übergeht. Die Tabelle 6 enthält die Zusammenstellung meiner Versuche mit verdünnten Chromatlösungen. Die Tabelle zeigt, dafs überall dort, wo die Alkalimenge $C_K$ die Chrommenge $C_{Cr}$ nicht übersteigt, die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration $C_{H^{\cdot}}$ gleich der gegen Alkali im Überschusse vorhandenen

Tabelle 6.

| Gesamtchromkonzentration $C_{Cr}$ | Konzentration des Kaliums $C_{K^{\cdot}}$ | Überschüssiges Chrom $C_{Cr} - C_{K^{\cdot}}$ | Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions $C_{H^{\cdot}}$ |
|---|---|---|---|
| 0.00245 | 0 | 0.00245 | 0.00249 |
| 0.00122 | 0 | 0.00122 | 0.00121 |
| 0.00243 | 0.00121 als $K_2Cr_2O_7$ | 0.00122 | 0.00122 |
| 0.00152 | 0.000608 als $K_2CrO_4$ | 0.000912 | 0.000930 |
| 0.000609 | 0 | 0.000609 | 0.000604 |
| 0.00122 | 0.000608 als $K_2Cr_2O_7$ | 0.000607 | 0.000607 |
| 0.00183 | 0.000122 als $K_2CrO_4$ | 0.000610 | 0.000604 |

Chromkonzentration ($C_{Cr} - C_{K^{\cdot}}$) ist, wie es auch in verdünnten Gemischen jeder starken Säure mit ihrem Salze, z. B. bei Salpetersäure mit Kaliumnitrat, der Fall wäre.

**Konzentriertere Lösungen.**

Komplizierter sind die Verhältnisse in konzentrierteren Lösungen. Die reinen Kaliumdichromatlösungen zeigen einen, wenn auch kleinen Gehalt an H˙-Ion.[1]

Um die Frage nach der Herkunft des H˙-Iongehaltes der Kaliumdichromatlösungen und daraus die Frage nach ihrem Zustand zu entscheiden, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Erstens so, daſs man die H˙-Ionkonzentration einer konzentrierteren Kaliumdichromatlösung bestimmt und dann untersucht, wie sich dieselbe durch Zusatz bekannter kleiner Mengen Kaliummonochromat ändert. Auf diese Weise wird man die eine oder die andere Voraussetzung nach einem Massengesetze prüfen konnen. Zweitens kann man die H˙-Ionkonzentration reiner Dichromatlösungen bestimmen und aus der Funktion, nach welcher sich dieselbe mit der Verdünnung ändert, auf die sich dabei abspielenden Vorgänge zu schlieſsen versuchen.

Es wurde von mir zuerst die H˙-Ionkonzentration einer 0.1012 molaren Kaliumdichromatlösung bestimmt, dann zu dieser Lösung verschiedene kleine Mengen Kaliummonochromat zugesetzt usw. Ebenso wurde mit einer 0.0604 molaren $K_2Cr_2O_7$-Lösung verfahren.

Tabelle 7 enthält die Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 7.

$C_{Ester} = {}^2/_3\,\%$

| Nr. des Vers. | Material d. Kölbchens | $C_{K_2Cr_2O_7}$ | $C_{K_2CrO_4}$ | $k \cdot 10^4$ | Mittelwerte von $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 47 | Prf. | 0.1012 | 0 | 100 | 99.5 | 0.000259 |
| 47a | Pt. | 0.1012 | 0 | 99 | | |
| 49 | Prf. | 0.1012 | 0.000138 | 69.1 | 69.1 | 0.000179 |
| 49a | „ | 0.1012 | 0.000138 | 69.1 | | |
| 48 | „ | 0.1012 | 0.000275 | 54.3 | 53.9 | 0.000140 |
| 48a | Pt. | 0.1012 | 0.000275 | 53.4 | | |
| 50 | Prf. | 0.1012 | 0.000550 | 32.7 | 32.8 | 0.000086 |
| 50a | „ | 0.1012 | 0.000550 | 32.9 | | |
| Mittel aus 8 Versuchen[2] | | 0.0604 | 0 | 72.3 | 72.3 | 0.000188 |
| 44 | Prf. | 0.0604 | 0.000138 | 48.6 | 48.6 | 0.000126 |
| 44a | „ | 0.0604 | 0.000138 | 48.6 | | |
| 40a | „ | 0.0604 | 0.000275 | 35.0 | 34.0 | 0.000088 |
| 43 | Pt. | 0.0604 | 0.000275 | 33.0 | | |

[1] Siehe auch Sand und Kaestle, *Z. anorg. Chem.* 52, 101.

[2] Siehe Tabelle 9.

Aus diesen Versuchen wurde zunächst einmal probeweise unter der vorläufigen hypothetischen Annahme des alleinigen Vorhandenseins der Reaktion

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^\cdot \qquad (1)$$

und der dafür gültigen Beziehung

$$\frac{(CrO_4'')^2(H^\cdot)^2}{(Cr_2O_7'')} = k_1 \qquad (1a)$$

die Konstante $k_1$ folgendermafsen berechnet.

Es mögen bedeuten:

$C_{K_2Cr_2O_7}$ = die für den Versuch genommene $K_2Cr_2O_7$-Konzentration;

$C_{K_2CrO_4}$ = dieselbe von $K_2CrO_4$;

Cr = die Gesamtchromkonzentration;

$x$ = die Konzentration des $Cr_2O_4''$-Ions } im Gleichgewichte.

$y$ = dieselbe von $CrO_4''$-Ion } im Gleichgewichte.

H = $H^\cdot$-Ionkonzentration (experimentell bestimmt) } im Gleichgewichte.

K = Kaliumkonzentration } im Gleichgewichte.

Die Gesamtchromkonzentration besteht aus

$$2\,C_{K_2Cr_2O_7} + C_{K_2CrO_4} = Cr$$

und ist im Gleichgewichte bei Annahme vollständiger Ionisation gleich

$$Cr = 2x + y. \qquad I$$

Wegen der Elektroneutralität besteht die Beziehung

$$2x + 2y = K + H. \qquad II$$

Aus diesen zwei Gleichungen samt der Gleichgewichtsgleichung

$$k_1 = \frac{y^2 . H^2}{x} \qquad III$$

läfst sich die Konstante $k_1$ ausrechnen.

(S. Tabelle 8, S. 294.)

Wie man sieht, bleibt die Konstante $k_1$ bei kleinen Zusätzen von Kaliummonochromat zu einer Kaliumdichromatlösung ungefähr konstant, solange die Konzentration der letzteren konstant bleibt. Sie ändert sich dagegen stark (ca. 50 %) bei Änderung von $C_{K_2Cr_2O_7}$.

Tabelle 8.

| $C_{K_2Cr_2O_7}$ | $C_{K_2CrO_4}$ | H˙ | $k_1$ |
|---|---|---|---|
| 0.1012 | 0 | 0.000260 | $4.5 \cdot 10^{-14}$ |
| 0.1012 | 0.000138 | 0.000179 | 3.2 „ |
| 0.1012 | 0.000275 | 0.000140 | 3.3 „ |
| 0.1012 | 0.000550 | 0.000086 | 3.0 „ |
| 0.0604 | 0 | 0.000188 | 2.1 „ |
| 0.0604 | 0.000138 | 0.000126 | 1.8 „ |
| 0.0604 | 0.000275 | 0.000088 | 1.7 „ |

Daher dürfen wir die Vermutung, dafs die Hydrolyse des Dichromats nach obiger Reaktionsgleichung (1) allein den H˙-Iongehalt der Kaliumdichromatlösungen bedingt, kaum oder nur innerhalb kleiner Intervalle bei konstanter $K_2Cr_2O_7$-Konzentration für gültig erachten. Die in der Tabelle 8 berechneten Werte der Konstante $k_1$ dürfen daher nur als grobe Schätzungswerte benutzt werden.

Sand und Kaestle haben aus ihren Versuchen diese Gleichgewichtskonstante als einen „herausgegriffenen" Mittelwert gleich $1.5 \cdot 10^{-13}$ (25°) berechnet. Nach meinen Versuchen ist sie etwa gegen $2.5 \cdot 10^{-14}$. Als Schätzungswert stimmt der von Sand und Kaestle gefundene mit meinigem erträglich überein, und da die H˙-Ionkonzentration in diesem Falle nur der vierten Wurzel aus der Gleichgewichtskonstante proportional ist, so stimmen natürlich die von Sand und Kaestle und die von mir berechneten Werte der H˙-Ionkonzentration einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung etwas besser überein.

| | $C_{H˙}$ einer 0.1 molar. $K_2Cr_2O_7$-Lösg. | Dissoz.-Grad d. $Cr_2O_7''$-Ions |
|---|---|---|
| Nach Sand und Kaestle . . | 0.00035 | 0.18 % |
| „ Spitalsky . . . . . | 0.00026 | 0.13 |

Die Ungenauigkeit der Werte von Sand und Kaestle liegt erstens in der Anwendung der Dushmanschen Reaktion selbst,[1] hauptsächlich aber an der von ihnen antizipierten Annahme, dafs für die Kaliumdichromatlösungen die Beziehung

$$\frac{(CrO_4'')^2 (H˙)^2}{(Cr_2O_7'')^2} = k_1$$

[1] Die Bestimmung der kinetischen Konstante mit bekannten Mengen Essigsäure war bei ihnen nur bis etwa 20 % genau (Sand und Kaestle; l. c. S. 122). Über die Genauigkeit der Diazoessigester-Methode und Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und H˙-Ionkonzentration siehe dagegen obiges Kapitel „Methode".

gilt, was, wie gesagt, nur bei konstanter Kaliumdichromatkonzentration und sehr kleinen Mengen des zugesetzten Kaliummonochromats ungefähr der Fall ist; für gröfsere Intervalle und verschiedene Kaliumdichromatkonzentrationen hat aber eine solche Bestimmungsweise dieser Konstante keinen Sinn. Noch deutlicher tritt das hervor, wenn man die Änderung der H˙-Ionkonzentration mit der Verdünnung in reinen Kaliumdichromatlösungen verfolgt. Wenn nämlich der H˙-Iongehalt dieser Lösungen nur durch die Reaktion

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (1)$$

bedingt und geregelt würde, dann sollte folgende Beziehung zwischen der H˙-Ionkonzentration und der Bruttokonzentration der Lösung bestehen: Da in diesem Falle die Konzentration $CrO_4'' = H^{\cdot}$, so ist

$$\frac{H^4}{Cr - H} = k, \qquad IV$$

oder, da H im Vergleich zu Cr vernachlässigt werden kann, bekommt man

$$H^4 = k \cdot Cr, \qquad V$$

die vierte Potenz der H˙-Ionkonzentration sollte proportional der Konzentration der Kaliumdichromatlösung sein,

$$\left(\frac{H_1}{H_2}\right)^4 = \left(\frac{Cr_1}{Cr_2}\right).$$

Der Dissoziationsgrad $d = \frac{H^{\cdot}}{Cr}$ müfste sich dann umgekehrt proportional der $^3/_4$ Potenz der Chromkonzentration erweisen

$$d = k' \cdot \frac{1}{Cr^{3/4}}.$$

In Tabelle 9 sind nun meine Versuche mit reinen Dichromatlösungen zusammengestellt.

(S. Tabelle 9, S. 296.)

In der sechsten Kolumne stehen die Werte von $n$ aus der Gleichung $H^n = k \cdot Cr$; wie man sieht, ändert sich die H˙-Ionkonzentration mit der Dichromatkonzentration nicht nach der Gleichung $H^4 = k \cdot Cr$. Der Wert von $n$ ist ungefähr gleich 1.7, wobei er auch nur für kleinere Intervalle konstant bleibt und mit

Tabelle 9.

$C_{Ester} = {}^2/_3\,\%$

| Nr. des Versuchs | Material des Kölbchens | $C_{K_2Cr_2O_7}$ | $k \cdot 10^4$ | $C_{H^\cdot}$ | $n$ aus d. Gleich. $\left(\frac{C_{H_1}}{C_{H_2}}\right)^n = \frac{Cr_1}{Cr_2}$ | $d$ Dissoziationsgrad in % $\frac{100 \cdot C_{H^\cdot}}{2 \cdot C_{K_2Cr_2O_7}}$ | $m$ aus der Gleichung $\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^m = \frac{Cr_2}{Cr_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 51 | Prf. | 0.2208 | 174 | 0.000449 | 1.46 | 0.102 | 3.15 |
| 51 a | „ | 0.2208 | 172 | | | | |
| 21 | Pt. | 0.1206 | 114 | 0.000297 | | 0.123 | |
| 21 a | Prf. | 0.1206 | 115 | | | | |
| 47 | „ | 0.1012 | 100 | 0.000258 | 1.63 | 0.128 | 2.60 |
| 47 a | Pt. | 0.1012 | 99 | | | | |
| 23 | Prf. | 0.0604 | 73 | 0.000188 | | 0.156 | |
| 36 | „ | 0.0604 | 73 | | | | |
| 35 | Pt. | 0.0604 | 73 | | | | |
| 35 a | Prf. | 0.0604 | 74 | | 1.77 | | 2.31 |
| 39 a | „ | 0.0604 | 73 | | | | |
| 23 a | Pt. | 0.0604 | 72 | | | | |
| 36 a | „ | 0.0604 | 70 | | | | |
| 39 | „ | 0.0604 | 70 | | | | |
| 20 | Prf. | 0.0482 | 66 | 0.000170 | | 0.177 | |
| 20 a | „ | 0.0482 | 66 | | | | |
| 22 | Pt. | 0.0482 | 65 | | | | |
| 22 a | Prf. | 0.0482 | 65 | | | | |
| 24 | Pt. | 0.0302 | 49 | 0.000127 | 1.80 | 0.211 | 2.25 |
| 24 a | Prf. | 0.0302 | 49 | | | | |
| 52 | Pt. | 0.0169 | 36 | 0.000095 | 2.00 | 0.281 | 2.01 |
| 52 a | Prf. | 0.0169 | 37 | | | | |

der Verdünnung ansteigt.[1] Ebenso ist (Tabelle 9, letzte Kolumne) der Exponent $m$, mit welchem sich der Dissoziationsgrad ändert,

---

[1] Von SAND und KAESTLE wurde die Zahl 1.5 beobachtet, als die Potenz, mit welcher sich ihre Konstante $k'$ (welche konstant bleiben sollte) mit der Konzentration des Kaliumdichromats änderte (l. c. S. 115, Tab. 14). Diese Zahl ist, ihrer Bedeutung nach, nicht mit der von mir gefundenen 1.7 identisch. Die aus Versuchen bestimmte Kontante $k'$ von SAND und KAESTLE war gleich $k' = k.\,K\,\frac{16}{27}$ (l. c. S. 111) gesetzt worden, wo $k$ die kinetische Konstante der DUSHMANschen Reaktion ist und $K$ die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{(CrO_4'')^2 (H^\cdot)^2}{(Cr_2O_7'')}$ $= \frac{H^4}{Cr}$ (s. Gl. V S. 295). Wenn die letzte Beziehung gälte, dann müßte auch die Konstante $k'$ konstant erhalten werden. Sie war nicht konstant, weil eben $K$, wie ich gefunden habe, nicht konstant ist, und die Änderung von $k'$ bei verschiedenem $C_{K_2Cr_2O_7}$ muſs daher proportional der Änderung von $K$

gleich nicht 0.75, sondern etwa 2.5. Die Änderung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in reinen Dichromatlösungen wird also nicht durch die Beziehung

$$\frac{(CrO_4'')^2(H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7)} = k_1 \qquad (1a)$$

allein geregelt.

Es ist von WALDEN die Vermutung ausgesprochen und geprüft worden, ob das Kaliumdichromat nicht etwa das saure Salz der Monochromsäure, d. h. $KHCrO_4$ wäre.[1] Weiter unten werden wir sehen, daſs die Bildung des sauren Anions $HCrO_4'$ neben der Hydrolyse von $Cr_2O_7''$ nach Gleichung (1) sehr wahrscheinlich ist, hier will ich zuerst die Möglichkeit kurz besprechen, daſs der $H^{\cdot}$-Iongehalt von Kaliumdichromatlösungen diesem Stoffe nur als einem sauren Salze einer schwachen Säure zukäme. WALDEN[2] glaubte nachgewiesen zu haben, daſs das saure Monochromat nicht existiert, indem er zeigte, daſs eine Lösung von Kaliumdichromat dieselbe molekulare Leitfähigkeit besitzt, wie eine ihr äquivalente Chromsäurelösung, welche bis zur Hälfte mit Kalilauge neutralisiert worden ist. Auf diese Tatsache hat sich später MIOLATI[3] berufen. Diese WALDENsche Beobachtung beweist das aber nicht, weil es selbstverständlich ist, daſs sich zwei Elektrolytlösungen gleicher analytischer Zusammensetzung bei dem sich momentan einstellenden Gleichge-

sein. Aus meinen Versuchen geht hervor, daſs annähernd die Beziehung $H^{1.7} = k \cdot Cr$ für Dichromatlösungen gilt. Es läſst sich ableiten, wie sich die „Konstante" $K$ von SAND und KAESTLE in der Gleichung $\frac{H^4}{Cr} = K$ ändern muſs, wenn tatsächlich die Beziehung $H^{1.7} = k \cdot Cr$ existiert. Aus der letzten folgt nämlich $H^4 = k_0 Cr^{2.3}$, in die erste eingesetzt gibt es $k_0 Cr^{1.3} = K$, d. h. die gleich $\frac{H^4}{Cr}$ eingesetzte Gröſse $K$ (vermeintliche Konstante nach SAND und KAESTLE) ist proportional der 1.3-Potenz der Konzentration der Dichromatlösungen. Das haben SAND und KAESTLE als „eine sehr merkwürdige Beziehung" in der Tat beobachtet. Bei verdünnteren Kaliumdichromatlösungen dagegen hätten die genannten Autoren mit Hilfe genauerer Versuche beobachten können, daſs sich ihre Konstante $k'$ einfach proportional der Konzentration $C_{K_2Cr_2O_7}$ ändert.

[1] Gegen diese Auffassung scheint die allerdings nicht bindende Tatsache zu sprechen, daſs aus einer gesättigten Dichromatlösung nicht das saure Monochromat, sondern das Dichromat auskrystallisiert. Dieser Einwand ist aber bekanntlich leicht zu beseitigen, wenn man berücksichtigt, daſs das Löslichkeitsprodukt $(K)^2 \times (Cr_2O_7'')$ viel kleiner als das Löslichkeitsprodukt $(K^{\cdot}) \times (HCrO_4')$ sein kann.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **2**, 71.

[3] *Gaz. chim. Ital.* **31**, 1. 93.

wichte auch in gleichem Zustande befinden, und das feste $K_2Cr_2O_7$ könnte daher doch als ein in bezug auf H·-Ion sehr wenig dissoziiertes $KHCrO_4$ in Lösung gegangen sein. Man kann jedoch aus meinen Versuchen sehen, dafs diese Vermutung wirklich nicht zutrifft. Die sauren Salze sehr schwacher Säuren zeichnen sich nämlich dadurch aus, dafs ihr Dissoziationsgrad proportional der Verdünnung ist, oder, was dasselbe ist, dafs ihre H·-Ionkonzentration unabhängig von der Verdünnung ist, wie es von Trevor[1] experimentell festgestellt und von Noyes[2] theoretisch begründet wurde. Aus der Tabelle 9 sieht man, dafs das bei Kaliumdichromatlösungen nicht der Fall ist: Bei der fünffachen Verdünnung ändert sich die H·-Ionkonzentration auf das ca. Dreifache. Dadurch ist gezeigt, dafs das **Kaliumdichromat in wässeriger Lösung nicht als das saure Salz einer schon in erster Stufe sehr schwachen Monochromsäure allein betrachtet werden kann.**

Die Beziehung $H^{1.7} = k.Cr$ beruht folglich darauf, dafs die Hydrolyse

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

von einer oder sogar mehreren anderen Reaktionen begleitet ist.[3]

Es ist jetzt keine grofse Aussicht mehr, die sich vielleicht gleichzeitig abspielenden Prozesse durch die eine eben erwähnte Beziehung auseinanderzuhalten. Ich will aber doch versuchen, wenigstens das Wahrscheinliche von dem Unwahrscheinlichen zu trennen. Die Hydrolyse des Dichromats allein verlangt, wie gezeigt, $\frac{H^4}{Cr}$ = konst., oder

$$H = Cr^{1/4}.\text{konst.}'$$

Es wurde von mir gefunden

$$H^{\cdot} = Cr^{1/1.7}.k.$$

Die H·-Ionkonzentration der Kaliumdichromatlösungen ändert sich also mit der Verdünnung schneller, als es die Hydrolyse allein ver-

---

[1] Trevor, *Zeitschr. phys. Chem.* **10**, 32. Siehe auch Smith, *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 144 und 193.

[2] Noyes, *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 495.

[3] Dafs diese Hydrolyse am wahrscheinlichsten die Hauptreaktion ist, welche den Dichromatlösungen ihren sauren Charakter erteilt, geht aus der verhältnismäfsig guten Konstanz der Gleichgewichtskonstante $\frac{(CrO_4'')^2(H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7'')} = k_1$ bei konstantem $C_{K_2Cr_2O_7}$ hervor (Tab. 8, S. 294).

langt, mit anderen Worten, die H·-Ionkonzentration einer verdünnten Lösung ist kleiner, als sie einer konzentrierteren gegenüber sein sollte, wenn sich durch Verdünnung nur der Hydrolysegrad nach der Gleichung $\frac{(CrO_4'')^2(H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7'')} = k_1$ änderte. Das deutet darauf hin, dafs sich neben der Hydrolyse

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \quad (1)$$

auch noch solche Reaktionen abspielen, welche das nach (1) beim Verdünnen entstehende H·-Ion wieder zum Teil verbrauchen.[1] Von solchen kann man sich überhaupt folgende denken:

a) Bildung des sauren Anions nach der Reaktion

$$CrO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HCrO_4'. \quad (2)$$

b) Bildung der undissoziierten Molekeln $K_2CrO_4$ (des Salzes der sehr schwachen Säure) und darauffolgende gewöhnliche Hydrolyse dieses Salzes (die Bildung von $K_2CrO_4$ ohne Hydrolyse würde die Reaktion (1) befördern, ohne das H·-Ion dabei zu verbrauchen.

c) Bildung des Chromsäureanhydrids

$$Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2CrO_3 + H_2O. \quad (3)$$

d) Bildung von höheren komplexen (Polysäuren), etwa $Cr_3O_{10}''$

$$3Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2Cr_3O_{10}'' + H_2O. \quad (4)$$

Ich will von der zuletzt genannten Möglichkeit d) anfangen.

Die Existenz der Salze der Polysäuren $H_2Cr_3O_{10}$ und $H_2Cr_4O_{13}$ (keiner anderen mehr) in festem Zustande wurde in der letzten Zeit von zwei verschiedenen Autoren[2] einwandfrei nachgewiesen. Das legt die Vermutung nahe, dafs diese polysauren Salze ebenfalls in allen Chromsäure- und Chromatlösungen, wenn auch in geringen Mengen, als Gleichgewichtsbestandteile vorhanden sein können.[3] Es läfst sich aber aus meinen Versuchen leicht sehen, dafs diese Komplexionen in ungesättigten Dichromatlösungen keine merkliche Rolle spielen, und dafs es nicht ihre Bildung bzw. ihr Zerfall ist,

[1] Es ist übrigens für weitere quantitative Betrachtungen einerlei, ob man sich diese Reaktion als Hauptreaktion denkt und ihre Störung durch die anderen untersucht oder umgekehrt. (Vergl. Anm. 3, S. 298.)

[2] Schreinemakers, *Zeitschr. phys. Chem.* **55**, 82; Koppel und Blumenthal, *Z. anorg. Chem.* **53**, 228.

[3] Vergl. Koppel und Blumenthal, l. c. S. 267.

was die der Reaktion (1) entsprechende Beziehung verschleiert. Die höheren Komplexe werden nämlich aus niederen unter H'-Ionverbrauch und Wasserabspaltung gebildet (4). Bei ihrem Zerfall wird das H'-Ion wieder frei. Da nun, wie oben gezeigt, neben der Reaktion (1) solche Prozesse in Dichromatlösungen vor sich gehen, welche das durch die Verdünnung entstehende H'-Ion verbrauchen, müfste man annehmen, dafs bei der Verdünnung die höheren Komplexe gebildet werden, was natürlich nicht anzunehmen ist.[1]

Sehr unwahrscheinlich ist die unter c) angeführte Vermutung, dafs es die Anhydridbildung (3) ist, welche bei der Verdünnung neben der $Cr_2O_7''$-Hydrolyse (1) verläuft und das H'-Ion verbraucht. Ich habe schon gezeigt, dafs die verdünnten Lösungen freier Chromsäure im Intervalle zwischen 0.00250 und 0.00017 Mol. pro Liter immer auf ein Chromatom ein Mol. H'-Ion enthalten, dafs sich also $CrO_3$ vollständig in Form von Dichromsäure 2H' und $Cr_2O_7''$ befindet (S. 322). Das Ionenprodukt $(H^{\cdot})^2(Cr_2O_7'')$ ändert sich in diesem Intervalle von $\frac{(0.00250)^3}{2}$ auf $\frac{(0.00017)^3}{2}$, das heifst um etwa das 3200-fache, und dabei treten keine Abweichungen von der Konstanz der relativen H'-Ionkonzentration (1 Mol. H'-Ion pro 1 Atom Chrom) auf. Die Tendenz der Reaktion

$$2CrO_3 + H_2O \longrightarrow Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot}, \qquad (3)$$

ebenso wie diejenige der Ionisation

$$H_2Cr_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot}$$

ist folglich sehr grofs, d. h. diese Reaktionen vollziehen sich bei Auflösung von $CrO_3$ praktisch quantitativ von links nach rechts. Beim Übergang von der 0.22 zu der 0.017 molaren Kaliumdichromatlösung (Tabelle 9, S. 296) dagegen ändert sich das Ionenprodukt $(H^{\cdot})^2(Cr_2O_7'')$ von $(0.22)(0.00045)^2$ auf $(0.017)(0.0001)^2$, d. h. nur um das 325-fache.[2] Deswegen ist es unwahrscheinlich, dafs hier die

[1] Die Entfernung zwischen den zwei Punkten der Isotherme, wo das Kaliumdichromat allein als Bodenkörper auftritt und wo neben ihm auch das feste Kaliumtrichromat $K_2Cr_3O_{10}$ erscheint, ist sehr grofs. Die Zusammensetzung der gesättigten Lösungen ist im ersten Punkte 1 Mol. $CrO_3$ auf 1 Mol. $K_2O$ und im zweiten 28 Mol. $CrO_3$ auf 1 Mol. $K_2O$. Deswegen ist es wahrscheinlich, dafs die Komplexionen erst in sehr konzentrierten Lösungen beim Überschusse an freier Chromsäure in erheblicher Menge entstehen und in ungesättigten Dichromatlösungen noch gar nicht merklich enthalten sind.

[2] Die $Cr_2O_7''$-Konzentration ist gleich der Bruttokonzentration des $K_2Cr_2O_7$ gesetzt.

Bildung des Chromsäureanhydrids nach der Reaktion (3) in Betracht kommen könnte. Erst in sehr stark sauren Lösungen dürften merkliche Mengen von $CrO_3$ entstehen.

Es bleiben nur noch die zwei ersten Möglichkeiten a) und b) übrig. Es ist leicht zu sehen, dafs die zweite Vermutung — die gewöhnliche Hydrolyse des neben der Reaktion (1) nach Reaktion (5a) entstehenden undissoziierten Kaliummonochromats — in der ersten schon enthalten ist. Die Reaktionen, durch welche die Hydrolyse des Monochromats zustande kommt, sind nämlich die folgenden:

$$2K^{\cdot} + CrO_4'' = K_2CrO_4 \qquad (5a)$$

$$2H_2O + K_2CrO_4 = 2KOH + H_2CrO_4 \qquad (5b)$$

$$2KOH = 2K^{\cdot} + 2OH' \qquad (5c)$$

$$2H_2O + CrO_4'' = H_2CrO_4 + 2OH' \qquad (5d)$$

oder, was dasselbe ist

$$2H^{\cdot} + CrO_4'' = H_2CrO_4. \qquad (5e)$$

D. h., alles kommt auf die Bildung der undissoziierten Monochromsäure heraus und weiter kommt es nur darauf an, ob die letztere als solche bestehen bleibt, oder in saures Anion $HCrO_4' + H^{\cdot}$ zerfällt.

Also nur ein Gleichgewicht zwischen den $CrO_4''$- und $H^{\cdot}$-Ionen wie (5e) oder (2), oder beide zugleich, kann hier in Betracht kommen. A priori läfst sich gegen diese Möglichkeit nichts einwenden. Die wahrscheinlich sehr schwache Monochromsäure $H_2CrO_4$ mag so wenig dissoziiert sein, dafs ihre Bestandteile sogar bei diesen kleinen Konzentrationen teilweise zu dem sauren Anion $HCrO_4'$ und vielleicht auch zu $H_2CrO_4$ zusammenkommen und so werden die Produkte der mit der Verdünnung fortschreitenden Dichromathydrolyse (1) zum Teil wieder aneinander gebunden, bis sich das endgültige Gleichgewicht einstellt und die zur Messung kommende $H^{\cdot}$-Ionkonzentration festlegt. Es bleibt nur übrig, nachzusehen, wie sich die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Kaliumdichromatlösungen mit der Verdünnung ändern mufs, wenn sie von diesen zwei Reaktionen gleichzeitig geregelt wird.

Wir wollen zuerst von den undissoziierten Molekeln $H_2CrO_4$ absehen. Es finden also zwei Vorgänge gleichzeitig statt:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (1)$$

$$H^{\cdot} + CrO_4'' \rightleftarrows HCrO_4'. \qquad (2)$$

Es mögen bedeuten: Die Konzentrationen: $x = (Cr_2O_7'')$; $y = (CrO_4'')$; $z = (HCrO_4')$; Cr = Gesamtchromkonzentration; H = H$^{\cdot}$-Ionkonzentration, Kaliumkonzentration ist gleich Cr (in reinen Dichromatlösungen).

Es sollen beim Gleichgewichte die Beziehungen bestehen:

$$Cr = 2x + y + z \qquad (VI)$$

$$K + H = Cr + H = 2x + 2y + z \qquad (VII)$$

Aus diesen zwei: $y = H.$

Dann:

$$\frac{y^2 H^2}{x} = k_1 \qquad (VIII)$$

$$\frac{z}{y . H} = k_2 \qquad (IX)$$

Aus VIII folgt:

$$x = \frac{y^2 H^2}{k_1} = \frac{H^4}{k_1} \qquad (X)$$

Aus IX:

$$z = y H k_2 = H^2 k_2 \qquad (XI)$$

In VI eingesetzt:

$$Cr = \frac{2 H^4}{k_1} + H + H^2 k_2 \qquad (XII)$$

Daraus:

$$k_1 (Cr - H) = H^2 (2H^2 + k_1 k_2)$$

oder, da H im Vergleich zu Cr sehr klein ist:

$$k_1 Cr = H^2 (2H^2 + k_1 k_2) \qquad (XIII)$$

Diese Gleichung sagt folgendes aus:

Wenn das konstante Produkt $k_1 k_2$ im Vergleich zu $2H^2$ sehr klein ist, dann:

$$k_1 Cr = 2H^4 \qquad (XIV)$$

d. h., die H$^{\cdot}$-Ionkonzentration der Dichromatlösungen mufs proportional der $^1/_4$ten Potenz der Gesamtchromkonzentration sein.

Ist dagegen $H^2$ im Vergleich zu $k_1 k_2$ verschwindend klein, dann

$$Cr = k_2 H^2 \qquad (XV)$$

Die H$^{\cdot}$-Ionkonzentration ist der $^1/_2$ten Potenz der Chromkonzentration proportional und

$$\frac{1}{Cr} = k_2 \frac{H^2}{Cr^2} = k_2 d^2 \qquad \text{(XVa)}$$

Der Dissoziationsgrad $d$ ist der $^1/_2$ten Potenz der Chromkonzentration umgekehrt proportional.

In der ersten Beziehung (XIV) erkennt man die schon oben besprochene für die Dichromathydrolyse allein. Die zweite (XV) führt zu der Gleichung:

$$\frac{Cr_1}{Cr_2} = \left(\frac{H_1}{H_2}\right)^2 \text{ oder } \frac{Cr_2}{Cr_1} = \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2.$$

In der sechsten und achten Kolumne der Tabelle 9 (S. 296) stehen die experimentell gefundenen Exponenten $n$ und $m$ dieser Gleichungen. Es ist nicht zu verkennen, daſs der Exponent $n$ (bzw. $m$) überhaupt nicht sehr verschieden von 2 ist und sich mit der Verdünnung dieser Zahl deutlich nähert.

Wir wollen die Konstante $k_2$ durch $k_2' = \frac{1}{k_2}$ ersetzen; dann ist die Konstante $k_2'$ die Dissoziationskonstante des sauren Anions $HCrO_4'$; $k_1$ ist die Hydrolysekonstante des $Cr_2O_7''$-Ions. Die Gleichung XIII nimmt die Form

$$k_1 Cr = H_2 \left(2H^2 + \frac{k_1}{k_2'}\right)$$

an. Es kommt also auf das Verhältnis zwischen $2H^2$ und $\frac{k_1}{k_2'}$ an, ob die Beziehung XIV oder XV für Kaliumdichromatlösungen gilt. $2H^2$ ist in den in Betracht kommenden Lösungen etwa zwischen $50 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-8}$. Beide Konstanten $k_1$ und $k_2'$ sind natürlich klein, trotzdem kann ihr Verhältnis viel kleiner oder viel gröſser als etwa $25 \cdot 10^{-8}$ sein. Im ersten Falle, d. h. wenn die Dissoziationskonstante $k_2'$ des Anions $HCrO_4'$ mindestens $10^{11}$mal gröſser als die Hydrolysenkonstante $k_1$ ist (wenn praktisch kein $HCrO_4'$-Ion gebildet wird), dann haben wir einfach die Hydrolyse (1) des $Cr_2O_7''$-Ions und die entsprechende Beziehung $k\, Cr = 2H^4$, dagegen braucht die Hydrolysekonstante $k_1$ nicht einmal gröſser als die Dissoziationskonstante $k_2'$ zu sein, damit die Beziehung (XV) $k_2 Cr = H^2$ gilt, dazu darf die Dissoziationskonstante $k_2'$ die Hydrolysekonstante $k_1$ nicht mehr als um etwa das $10^5$fache übersteigen. In Zwischenfällen, wenn das Verhältnis $\frac{k_1}{k_2'}$ zwischen $10^{-11}$ und $10^{-5}$ wäre, wäre der Exponent $n$ der Beziehung

$$H^n = Cr \text{ konst.}$$

zwischen 4 und 2, also jedenfalls höher als 2. In unserem Falle (Tabelle 9, S. 296) erwies er sich experimentell sogar kleiner als 2 und nähert sich dieser Zahl mit der Verdünnung. Daraus folgt, dafs die Bedingung $\frac{k_1}{k_2'} > 10^{-6}$ jedenfalls erfüllt ist.

Der Umstand, dafs der experimentell gefundene Exponent $n$ kleiner als 2 ist und sich dieser Zahl erst allmählich mit der Verdünnung nähert, läfst sich leicht dadurch erklären, dafs sich in konzentrierteren Lösungen auch die undissoziierten Molekeln der schwachen Monochromsäure $H_2CrO_4$ in kleinen Mengen bilden. Die Ableitung der Funktion $H = F$ (Cr) unter Berücksichtigung der $H_2CrO_4$-Molekel führt zu einer komplizierten unplausibeln Gleichung, man kann aber auch so sehen, dafs die eventuelle Bildung von $H_2CrO_4$-Molekeln, welche das durch die $Cr_2O_7''$-Hydrolyse bei der Verdünnung entstehende $H^\cdot$-Ion ebenfalls verbraucht, zu der Vergröfserung des Verhältnisses $\frac{H_{konz.}}{H_{verd.}}$, d. h. zu der Verkleinerung des Exponenten $n$ in der Gleichung $\left(\frac{H_{konz.}}{H_{verd.}}\right)^n = \frac{Cr_{konz.}}{Cr_{verd.}}$ beitragen mufs. Mit fortschreitender Verdünnung, wo die Bildung von $H_2CrO_4$-Molekeln verschwindend gering wird, nähert sich der Exponent $n$ der Zahl 2. Es war leider unmöglich, mit der Verdünnung der Dichromatlösungen noch weiter zu gehen, um nachzusehen, wie weit der Exponent 2 konstant bleibt, weil hier (es wäre unter 0.00008 Mol. $H^\cdot$-Ion pro Liter) die Zuverlässigkeit sogar der so genauen Diazoessigestermethode vielleicht schon bedenklich wird.[1] Aus den zwei letzten Versuchen der Tabelle 9, S. 296, wo $n$ gleich 2 ist, habe ich die Gleichgewichtskonstante $k_1 = \frac{(CrO_4'')^2(H^\cdot)^2}{(Cr_2O_7)}$ und $k_2' = \frac{(H^\cdot)(CrO_4'')}{(HCrO_4)}$ berechnet und $k_1 = 5.1 \cdot 10^{-12}$, $k_2' = 2.7 \cdot 10^{-7}$ gefunden.[2] Man sieht, dafs diese $Cr_2O_7''$-Hydrolysekonstante $k_1$ mit der aus der Tabelle 8, S. 294 mit Monochromatzusätzen

---

[1] Vgl. Methode S. 315.

[2] Die Ausrechnung geschah mit Hilfe der aus den hier gültigen Gleichungen XII und XV für je zwei Versuche mit den $H^\cdot$-Ionkonzentrationen $H_1$ und $H_2$ abgeleiteten Beziehungen:

$$k_1 = 2 H_1 H_2 (H_1 + H_2)$$

und

berechneten ($2.5 \cdot 10^{-14}$) nicht übereinstimmt. Das zeigt, daſs die letztere als solche wirklich keinen Sinn hatte (vgl. Seite 295), weil die Anwesenheit von $HCrO_4'$-Ion resp. $H_2CrO_4$-Molekeln ihre Ausrechnung fälschte. Viel zuverlässiger ist für die Konstante der $Cr_2O_7''$-Hydrolyse der Wert: $k_1 = 5.0 \cdot 10^{-12}$.

Es wäre auch kaum möglich unter Berücksichtigung der $H_2CrO_4$-Molekeln alle drei Konstanten ($k_1$, $k_2'$ und die Dissoziationskonstante des ersten H·Ions der Säure $H_2CrO_4$) jede für sich ausreichend genau zu berechnen. Das könnte man erst aus experimentellen Daten bei drei verschiedenen Verdünnungen der Kaliumdichromatlösungen machen, wobei man hier mit 15 Unbekannten und 15 Gleichungen (darunter drei quadratische) zu tun hätte.

Das ganze Verhalten von Kaliumdichromatlösungen gibt uns jetzt folgendes Bild: Die Kaliumdichromatlösungen (zwischen 0.3 und 0.01 Mol. pro Liter) bestehen fast ausschlieſslich aus dem neutralen Salz der starken Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$. Zu einem kleinen Teil (0.13 $^0/_0$ in einer 0.1 mol. Lösung) aber wird dieses Salz (das $Cr_2O_7''$-Ion) durch das Wasser zersetzt, wobei sich gleichzeitig H·-Ion, $CrO_4''$-Ion und $HCrO_4'$-Ion bilden (in konzentrierteren auch etwas von $H_2CrO_4$-Molekeln). Bei Zusatz kleiner Mengen Monochromat zu einer Dichromatlösung geht das H·-Ion mit dem $CrO_4''$-Ion nach Gleichung (1) in $Cr_2O_7''$-Ion und nach Gleichung (2) zum Teil nebenher auch in $HCrO_4'$-Ion über.

Somit glaube ich durch meine Versuche und Betrachtungen endgültig gezeigt zu haben, daſs die oben geschilderte Auffassung der Chromatlösungen, welche mit der Ostwaldschen, von Abegg und Cox ganz verlassenen Annahme übereinstimmt, und die obige Erklärung des (übrigens sehr geringen) Zerfalles von Kaliumdichromat in Lösungen meines Erachtens zurzeit die sicherste ist.

Aus meinen Betrachtungen läſst sich ferner folgendes über reine Monochromatlösungen und ihre alkalische Reaktion voraussagen: Dieselben umkehrbaren Vorgänge, welche den Kaliumdichromatlösungen (Überschuſs an $Cr_2O_7''$-Ion) ihre schwach saure Reaktion erteilen, machen die Monochromatlösungen (Überschuſs an $CrO_4''$-Ion)

---

$$Cr_1 = \frac{2H^4_1}{k_1} + H_1 + k_2H^2_1,$$

wo alles auſser $k_1$ und $k_2 = \frac{1}{k_2'}$ bekannt ist.

schwach alkalisch.[1] Bei den letzteren wird die durch die gewöhnliche Hydrolyse (5d S. 301) des Salzes entstehende sehr schwache Monochromsäure in Gegenwart ihres Salzes wahrscheinlich undissoziiert bleiben. Die Hydrolyse wird also nach der Gleichung:

$$2H_2O + CrO_4'' = H_2CrO_4 + 2OH' \qquad (5d)$$

verlaufen. Dazu wird noch die Umwandlung:

$$H_2O + 2CrO_4'' = Cr_2O_7'' + 2OH' \qquad (1a,$$

kommen. Die Untersuchung (elektromotorisch oder besser wohl kinetisch) der OH'-Ionkonzentration der mittelverdünnten Kaliummonochromatlösungen (wo das Salz dissoziiert ist) und die Bestimmung der Funktion, nach welcher sich die OH'-Ionkonzentration mit Verdünnung ändert, würde zeigen, ob diese zwei Prozesse auch hier, wie in Dichromatlösungen gleichzeitig verlaufen oder ob der eine oder der andere von beiden ausgesprochen die Oberhand hat. Die Art der Funktionen für diese drei Fälle ist verschieden genug, um sie voneinander unterscheiden zu können. Wenn die gewöhnliche Hydrolyse des Salzes $K_2CrO_4$ (Gleichung 5d) allein seinen Zustand mit der Verdünnung ändert, dann mufs die Hydroxylionkonzentration in mittelverdünnten Lösungen proportional der $^1/_3$-Potenz der Chromkonzentration sein — $(OH') = k \cdot Cr^{1/3}$. Im Falle der $Cr_2O_7''$-Ionbildung allein (Gleichung 1a) soll die Beziehung $(OH') = k \cdot Cr^{2/3}$ bestehen, und wenn diese zwei Reaktionen gleichzeitig stattfinden, wird, wie sich unter gewissen Voraussetzungen ableiten läfst, in den Verdünnungen, wo das Salz $K_2CrO_4$ vollständig dissoziiert und die sich bildende Säure $H_2CrO_4$ undissoziiert bleibt, die Hydroxylionkonzentration der $^1/_2$-Potenz der Chromkonzentration umgekehrt proportional sein. $(OH) = k \cdot \left(\frac{1}{Cr}\right)^{1/2}$, d. h. es kann wenigstens ein Konzentrationsgebiet geben, wo die absolute OH'-Ionkonzentration mit Verdünnung steigt.[2]

---

[1] Unter der Alkalität meine ich hier natürlich die „aktuelle", also direkt die vorhandene Konzentration des Hydroxylions, welche entweder durch ihre katalytische bzw. kinetische Wirkung (Katalyse von Diacetonalkohol, Multirotation oder die Verseifung des Methylacetats z. B.) oder elektromotorisch nachgewiesen werden kann. Diese wahre Alkalität ist von dem Verhalten gegen Säuren zu unterscheiden, wo das Kaliummonochromat auch als potentielles Alkali wirkt, indem es unter H'-Ionverbrauch in Dichromat übergeht. (Vgl. S. 291.)

[2] Ich gedenke, diese von mir abgeleiteten Beziehungen gelegentlich zu

**Kurze Besprechung der wichtigsten bisherigen Literaturangaben über Chromsäure und Chromate.**

In Anbetracht der wichtigen Rolle, welche die Chromsäure und Chromate in der Chemie spielen und in der Hoffnung, die Frage nach ihrem Zustande in wässerigen Lösungen durch die beschriebenen Messungen und Betrachtungen etwas gefördert zu haben, will ich die wichtigsten, zum Teil schon früher erwähnten Angaben verschiedener Autoren über die Lösungen dieser Stoffe kurz zusammenstellen und besprechen.

Auf die für unsere Frage grundlegenden Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von WALDEN und ihre Deutung durch OSTWALD braucht nicht mehr hingewiesen zu werden.

In der Tabelle 10 sind die Werte für die osmotische Konzentration freier Chromsäure, wie sie von verschiedenen Autoren mit

Tabelle 10.

Osmotische Konzentration der Dichromsäure.

| Beobachter | $C_{H_2Cr_2O_7}$ | Gefrierpunktserniedrigung $\Delta$ | Beob. osmotische Konzentration $\frac{\Delta}{1.85}$ | Ber. osmotische Konzentration $3 \cdot C_{H_2Cr_2O_7}$ |
|---|---|---|---|---|
| JONES u. BASSETT[1] | 0.40 | 2.22 | 1.20 | 1.20 |
| ABEGG und COX[2] | 0.34 | 1.88 | 1.00 | 1.02 |
| JONES u. BASSETT | 0.30 | 1.610 | 0.87 | 0.90 |
| OSTWALD[3] | 0.25 | 1.34 | 0.72 | 0.75 |
| JONES u. BASSETT | 0.20 | 1.050 | 0.57 | 0.60 |
| „ | 0.15 | 0.775 | 0.42 | 0.45 |
| „ | 0.10 | 0.526 | 0.28 | 0.30 |
| | | Siedepunktserhöhung $\Delta$ | $\frac{\Delta}{0.51}$ | |
| COSTA[4] | 0.576 | 0.792 | 1.56 | 1.72 |
| „ | 0.191 | 0.270 | 0.53 | 0.57 |
| „ | 0.091 | 0.130 | 0.26 | 0.27 |
| „ | 0.072 | 0.120 | 0.23 | 0.22 |

prüfen, auch die Frage, ob an Stelle der Gleichung (5d) für 2 stufige Hydrolyse des Monochromats nicht eine Gleichung $H_2O + CrO_4'' = HCrO_4' + OH'$ für nur 1 stufige Hydrolyse desselben zu setzen ist.

[1] JONES und BASSETT, *Zeitschr. phys. Chem.* **52**, 231.

[2] ABEGG und COX, l. c.

[3] OSTWALD, l. c.

[4] COSTA, *Gaz. chim. Ital.* **36**, 1, 538. Die angeführten Werte sind aus COSTAS Zahlen von mir umgerechnet.

Hilfe der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethoden gemessen wurden, zusammengestellt. In der letzten Kolumne stehen die von mir aus der angewendeten Konzentration $C_{CrO_3}$ berechneten Werte der osmotischen Konzentration unter Annahme vollständiger Ionisation der Dichromsäure ($^3/_2 \cdot C_{CrO_3}$).

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der osmotischen Konzentration für Dichromsäure ist bei allen Beobachtern eine gute.

Man sieht, dafs diese verhältnismäfsig konzentrierteren Dichromsäurelösungen schon bis 5—6 % vollständig in drei Ionen dissoziiert sind.

In der Tabelle 11 sind analoge Werte für Kaliumdichromatlösungen verzeichnet.

Tabelle 11.

| Beobachter | $C_{K_2Cr_2O_7}$ | Gefrierpunkts-erniedrigung $\Delta$ | Beob. osmotische Konzentration $\frac{\Delta}{1.85}$ | Ber. osmotische Konzentration $3 \cdot C_{K_2Cr_2O_7}$ |
|---|---|---|---|---|
| Jones u. Bassett | 0.4 | 1.872 | 1.01 | 1.20 |
| " | 0.3 | 1.400 | 0.76 | 0.90 |
| " | 0.2 | 0.946 | 0.51 | 0.60 |
| Guldberg[1] | 0.15 | 0.80 | 0.43 | 0.45 |
| Jones u. Bassett | 0.1 | 0.490 | 0.27 | 0.30 |
| Abegg und Cox | 0.1 | 0.490 | 0.27 | 0.30 |
| " | 0.05 | 0.27 | 0.15 | 0.15 |

Die zahlreichen kolorimetrischen und photometrischen Untersuchungen der wässerigen Lösungen von Chromsäure und Chromaten zeigen ganz deutlich, dafs die freie Chromsäure und das Dichromat im Gegensatz zu dem Monochromat dasselbe Anion in wässerigen Lösungen besitzen. Auf die Untersuchungen von Settegast[2] hat sich schon Ostwald[3] berufen, aufserdem wurden diese Lösungen noch von Vierordt,[4] Sabatier[5] und Knoblauch[6] untersucht. Besonders deutlich zeigte Sabatier die Identität der Spektren der

[1] Guldberg, Ostwalds Klassiker 139, 61.
[2] *Wied. Ann.* 7, 242.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.
[4] Anwendung der Spektralanalyse. Tübingen 1873. Krüss, Kolorimetrie, S. 167.
[5] *Compt. rend.* 103, 49.
[6] *Wied. Ann.* 43, 495. Siehe auch Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 9, 227.

Chromsäure und des Dichromats. Was aber die Einzelheiten und hauptsächlich die Änderung des Absorptionsverhältnisses dieser Lösungen bei Verdünnung anbelangt, so gehen die Angaben verschiedener Autoren sehr weit auseinander. Wahrscheinlich ist das hauptsächlich auf die Nichtberücksichtigung des Kohlensäureeinflusses im Wasser zurückzuführen. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (1)$$

wurde von mir annähernd gleich $5.10^{-12}$ gefunden. Die Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist gleich $3.04 \cdot 10^{-7}$,[1] also viel gröfser. Daraus kann man sehen, dafs die Anwesenheit der Kohlensäure die Umwandlung des Monochromats in das Dichromat befördern wird. Das hat auch SETTEGAST direkt experimentell gezeigt. Nach ihm wird $^3/_4$ des Monochromats in das Dichromat bei der Sättigung der Monochromatlösung mit Kohlensäure umgewandelt.[2] Zur quantitativen Berechnung der Gleichgewichte sind daher die erwähnten bisherigen kolorimetrischen und photometrischen Bestimmungen ohne weiteres nicht zu benutzen. Ebensowenig in bezug auf die Gleichgewichte in Chromatlösung kann man aus der übrigens mit Rechenfehlern behafteten Arbeit von KASTLE und KEITER[3] ersehen, in welcher die genannten Autoren die Umwandlung des Dichromats in das Monochromat als Indicator für die kolorimetrische Bestimmung der Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren benutzen wollten. Allgemein läfst sich aus meinen Resultaten sagen, dafs die Chromate wegen der Kompliziertheit ihrer Umwandlungen nicht ohne weiteres für solche Anwendungen geeignet sind.[4]

Was die schon ausführlich besprochenen Versuche von ABEGG und COX anbelangt, so läfst sich zeigen, dafs die ABEGG-COXsche Ausrechnungsweise der Konstante

---

[1] WALKER, *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 137.

[2] Warum eben $^3/_4$, könnte man nur dann aus der von mir bestimmten Hydrolysekonstante des $Cr_2O_7''$-Ions und der Dissoziationskonstante der Kohlensäure ableiten, wenn man bei dem photometrischen Versuche von SETTEGAST auch die Gewichtszunahme der Monochromatlösung nach der Sättigung mit Kohlensäure bestimmte. (Vgl. NERNST und SAND. *Zeitschr. phys. Chem.* **48**, 611.)

[3] KASTLE und KEITER, *Amer. chem. Journ.* **17**, 443.

[4] Nicht viel läfst sich auch aus der von HOFFMANN (*Zeitschr. phys. Chem.* **45**, 584) gefundenen Tatsache, dafs eine 4.8 äquiv.-normale Chromsäurelösung mit einer 4.49 äquiv.-normalen Schwefelsäure isohydrisch ist, in bezug auf die Chromsäure selbst schliefsen.

$$\frac{(Cr_2O_7'')}{(CrO_4)(CrO_3)} = K,$$

welche weiter keine Bedeutung hat, nur aus algebraischen Gründen zu einer ungefähr konstanten Gröfse $K$ führen mufste.[1]

Die von Cox[2] bestimmten Minimalchromsäure-Konzentrationen (Gesamtchrom-Konzentrationen), bei welchen die leicht hydrolysierbaren Mono- und Dichromate verschiedener Metalle im Gleichgewichte mit ihren Lösungen sind, bieten für die präparative Darstellung dieser Salze einen sehr wertvollen Anhaltspunkt, aber nur solange man von dem betreffenden Metalloxyd und freier Chromsäure ausgeht, dagegen geben die Coxschen Versuche keine Auskunft für die Fälle, wo man in Gegenwart von fremden Säuren arbeiten mufs oder will. Die Konstanz der Chromsäureanhydrid-Konzentrationen in Gegenwart von zwei festen Chromaten[3] desselben Metalls, welche, gemäfs der Umwandlung:

$$[Salz]_{fest} \longrightarrow [Salz_1]_{fest} + n\,CrO_3,$$

für das betreffende Gleichgewicht mit diesen Bodenkörpern spezifisch ist, verlangt auch:

$$(CrO_4'')(H^\cdot)^2 = L = \text{konst.}$$

und

$$(Cr_2O_7'')(H^\cdot)^2 = L' = \text{konst.}'$$

Auf Grund meiner Resultate wäre es am praktischsten, für jedes hydrolysierbare Chromat nicht die (analytische) „Säureminimalkonzentration“,[4] sondern das letztgenannte Produkt zu bestimmen.[5]

---

[1] Dieser Zufall beruhte darauf, dafs bei nicht zu grofsen Kaliumzusätzen die Zunahme der Gesamtchromkonzentration der Abegg-Coxschen Gleichgewichtslösungen ungefähr proportional der zugesetzten Kaliummenge sein mufste, wie man es sich unter Berücksichtigung meiner Ergebnisse und Abegg-Coxscher Gleichgewichtsbedingungen ableiten kann.

[2] Cox, *Z. anorg. Chem.* **40**, 146 und **50**, 226.

[3] Oder eines festen Chromates und seines festen Metallhydroxyds.

[4] Siehe Cox, *Z. anorg. Chem.* **40**, 181.

[5] Für die Bestimmung dieses Produktes in Gegenwart von eventuellen fremden Körpern würde man nur die $H^\cdot$-Ionkonzentration der mit den Bodenkörpern in Gleichgewicht gebrachten Lösung zu messen brauchen; die $Cr_2O_7''$-Konzentration könnte man, wie ich gezeigt habe, schon in sehr schwach sauren Lösungen mit einem unbeträchtlichen Fehler gleich der Hälfte der analytischen Gesamtchromkonzentration Cr setzen. Zur Kontrolle könnte man die $Cr_2O_7''$-Konzentration sogar unabhängig vielleicht kolorimetrisch messen. In Coxschen Versuchen (ohne fremde Körper) ist das Produkt $L'$ ungefähr gleich $= \frac{Cr^3}{2}$.

Die Kenntnis dieses Produktes würde die Beherrschung aller Fälle bei der Darstellung jedes bestimmten Chromats mit sich bringen. Wie die von Cox bestimmte Gesamtkonzentration (im Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern) beim Kaliumzusatz stieg (vgl. S. 269), so kann sie durch Zusatz einer fremden Säure viel kleiner gemacht werden und die eventuelle Ersparnis an Chromsäure bei der Darstellung des Salzes zur Folge haben.[1] Von diesem Standpunkte aus ist die von AUTENRIETH[2] gemachte Anwendung von Salpetersäure bei der Darstellung des Silberdichromats vollständig rationell.

Übrigens läſst sich das, was ich hier in bezug auf chromsaure Salze gesagt habe, auf alle nicht leicht lösliche hydrolysierbare Salze verallgemeinern, und zwar so, daſs ein jedes solches Salz einen bestimmten minimalen Wert des Produktes

$$(\text{„Säureion“})^m (\text{H}^{\cdot})^n = L = (\text{„Anhydrid“})^p \cdot k_{\text{konst.}}$$

für seine Beständigkeit als Bodenkörper verlangt, wo „Anhydrid“ die in diesem Falle konstante Konzentration des sich von dem Salze abspaltenden, als solches meistens kaum experimentell bestimmbaren Säureanhydrids ist, welches unter Wasseraufnahme in das entsprechende „Säureion“ und $H^{\cdot}$-Ion, gemäſs der Gleichung:

$$p\,\text{„Anhydrid“} \rightleftarrows m\,\text{„Säureion“} + n\,\text{H}^{\cdot},$$

mit einer meistens sehr groſsen Gleichgewichtskonstante $k$ übergeht. Das Produkt $L$, welches für das betreffende Salz immer (auch in Gegenwart von fremden Säuren bzw. Basen) charakteristisch und für die Darstellung des Salzes maſsgebend ist[3], könnte man eventuell als „hydrolytisches Beständigkeitsprodukt“ bezeichnen.[4]

---

[1] Die Chromsäurekonzentration Cr der Lösung im Gleichgewichte mit zwei Bodenkörpern $HgCrO_4$ und $HgCrO_4 2HgO$, welche von Cox gleich 0.456 Mol. bei 25° gefunden wurde, läſst sich auf ungefähr 0.2 Mol. in Gegenwart von 0.5 Mol. Salpetersäure vorausberechnen, gemäſs der Gleichung $Cr(Cr + 0.5)^2 = \frac{0.456^3}{2}$.

[2] AUTENRIETH, *Ber. d. chem. Ges.* 35, 2057.

[3] Es kann sogar solche Fälle geben, wo das „hydrolytische Beständigkeitsprodukt“ $L$ eines Salzes so groſs ist, daſs das letzte überhaupt nur in Gegenwart einer fremden starken Säure darzustellen ist. Das muſs besonders bei Chromaten zutreffen, weil hier die Notwendigkeit, einen sehr groſsen Überschuſs an Chromsäure für die Darstellung eines Di- oder Polychromats zu nehmen, noch den Übelstand hat, daſs beim Abdampfen solche Lösungen, wahrscheinlich wegen der ungeheueren Polymerisation der Chromsäure, eine zähe pechähnliche Masse bilden, welche die Auskrystallisation des sich eventuell bildenden Salzes hindert.

[4] Wenn die analytische Gesamtsäurekonzentration $C$ im Gleichgewichte mit festem Salze ohne fremde Säure („Säureminimalkonzentration“ nach Cox in

Dieselben Betrachtungen gelten natürlich für die hydrolysierbaren Salze schwerlöslicher Säuren und leicht löslicher Basen, welche für ihre Beständigkeit als Bodenkörper eine bestimmte Alkalität der Gleichgewichtslösung verlangen, d. h. bei welchen das „hydrolytische Beständigkeitsprodukt" gleich $L = (\text{„Kation"})^m (OH')^n$ ist.

Was schliefslich die Versuche von Margosches[1] über die Löslichkeit des Silbermonochromats in Gegenwart von Essigsäure anbelangt, so hat dieser Forscher vollständig Recht, wenn er sagt, dafs das „Verhalten des Silbermonochromats gegen Essigsäure verschiedener Konzentrationen mit den Lehren der elektrolytischen Dissoziation im Einklang steht", nur ist der Unterschied zwischen der Löslichkeit des Silbermonochromats und den von ihm angeführten Beispielen (Löslichkeit von Erdalkalitartraten und Oxalaten in Gegenwart von Essigsäure) der, dafs bei den letzteren die Tartrat- bzw. Oxalatanionen in Gegenwart von H'-Ion in die undissoziierten Weinsäure- resp. Oxalsäuremoleküle übergehen, was die Auflösung der Salze befördert, dagegen beim Silbermonochromat das $CrO_4''$-Ion durch das H'-Ion unter Wasserbildung in das $Cr_2O_7''$ übergeführt wird und daher die scheinbare Löslichkeit des Silbersalzes steigt.

## Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse vorliegender Arbeit sind im folgenden kurz zusammengefafst:

1. Es wurde gezeigt, dafs die von Abegg und Cox aus ihren Versuchen mit chromsauren Quecksilbersalzen gezogenen Schlüsse über den Zustand der Chromate und Chromsäure in wässerigen Lösungen unhaltbar sind, weil sie auf einer unzulässigen Voraussetzung beruhen.

2. Es wurde daher der Zustand der freien Chromsäure und ihrer Kaliumsalze mit Hilfe der Messung ihrer H'-Konzentration in verschieden konzentrierten Lösungen von freier Chromsäure, Chromaten und verschiedenen Gemischen derselben untersucht. Als sehr genaue und empfindliche Methode wurde dabei die von G. Bredig und W. Fraenkel vorgeschlagene und ausgearbeitete Diazoessig-

---

Äquivalent-Normalitäten) nicht sehr grofs ist, kann man das Produkt $L$, eventuell unter Berücksichtigung des elektrolytischen Dissoziationsgrades $\gamma$ der Säure gleich $L = \left(\frac{C}{n}\right)^m \cdot C^n \cdot \gamma^{(m+n)} = \frac{(C\gamma)^{(m+n)}}{n^m}$ setzen.

[1] *Z. anorg. Chem.* 51, 233.

esterkatalyse benutzt, welche sich auch sehr gut bewährt hat. In Einzelheiten wurde sie von mir für spezielle Zwecke etwas variiert.

3. Die Resultate meiner Untersuchung sind folgende:

a) Freie Chromsäure in verdünnten Lösungen ist in Übereinstimmung mit OSTWALDS Annahme praktisch vollständig in Form von starker zweibasischer Dichromsäure vorhanden, welche ihre beiden H·-Ionen schon bei einer Verdünnung von 500 Litern praktisch vollständig elektrolytisch abdissoziiert hat.

b) Sehr verdünnte Kaliumdichromatlösungen enthalten praktisch das neutrale Salz dieser starken Dichromsäure.

c) Sehr verdünnte Kaliummonochromatlösungen verhalten sich denjenigen der Chromsäure gegenüber als Alkalilösungen, indem das $CrO_4''$-Ion praktisch vollständig in das $Cr_2O_7''$-Ion unter Verbrauch einer äquivalenten Menge H·-Ion übergeht.

d) Verdünnte Gemische von Chromaten, in welchen die freie Chromsäure noch im Überschusse ist, verhalten sich wie solche aus einer starken, ternär vollständig ionisierten, zweibasischen Säure (Dichromsäure) mit ihrem neutralen Salz (Dichromat).

e) In konzentrierteren Kaliumdichromatlösungen werden die Abweichungen von ihrem neutralen Charakter praktisch merklich: eine 0.1 molare $K_2Cr_2O_7$-Lösung enthält 0.00026 Mol. H·-Ion pro Liter, was dem Spaltungsgrad von 0.13 % der $Cr_2O_7$-Konzentration entspricht. Dieser steigt mit der Verdünnung so wenig, dafs er bei einer Verdünnung von 0.017 Mol. $K_2Cr_2O_7$ nur 0.28 % beträgt.

f) Diese durch das Wasser bewirkte Spaltung vollzieht sich hauptsächlich durch die Reaktion:

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}, \qquad (1)$$

welche aber noch von anderen begleitet wird.

g) Aus den dabei zu vermutenden Reaktionen sind in reinen Dichromatlösungen praktisch nicht anzunehmen:

Die Bildung bzw. der Zerfall von Polychromaten, z. B. $Cr_3O_{10}''$,

$$3Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2Cr_3O_{10}'' + H_2O, \qquad (4)$$

und die Bildung des Chromsäureanhydrids:

$$Cr_2O_7'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows 2CrO_3 + H_2O. \qquad (3)$$

h) Die neben der Reaktion (1) stattfindenden Reaktionen sind aller Wahrscheinlichkeit nach:

$$CrO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HCrO_4' \qquad (2)$$

und in konzentrierteren Lösungen in sehr geringen Mengen:

$$HCrO_4' + H^{\cdot} \rightleftarrows H_2CrO_4 . \qquad (2a)$$

i) Die Gleichgewichtskonstanten zweier umkehrbarer Reaktionen:

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

und

$$HCrO_4' \rightleftarrows CrO_4'' + H^{\cdot} \qquad (2')$$

$$k_1 = \frac{(CrO_4'')^2 (H^{\cdot})^2}{(Cr_2O_7'')}$$

und

$$k_2' = \frac{(CrO_4'')(H^{\cdot})}{(HCrO_4')},$$

berechnet bei den Verdünnungen, wo praktisch nur diese zwei Reaktionen nebeneinander stattfinden, sind ungefähr gleich:

$$k_1 = 5.1 \cdot 10^{-13} \text{ und } k_2' = 2.7 \cdot 10^{-7}.$$

4) Auf Grund der gewonnenen Resultate wurden die wichtigsten Literaturangaben über die Chromsäure und Chromate in wässerigen Lösungen diskutiert. Die von Cox festgestellten Bedingungen für die Darstellung verschiedener chromsaurer und anderer hydrolysierbaren Salze wurden theoretisch erweitert.

---

Die vorliegende Arbeit wurde von mir auf gütigen Rat und mit freundlicher Unterstützung von Herrn Prof. G. Bredig im chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich ihm dafür meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

*Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium.*

**Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1907.**

---

## Methode zum Nachweis und zur qualitativen Trennung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Rhodaniden.

Von

PHILIP E. BROWNING und HOWARD E. PALMER.[1]

Die gewöhnliche Methode zur Auffindung von Ferrocyaniden, Ferricyaniden und Rhodaniden mit Hilfe von Ferro- und Ferrisalzen läfst in bezug auf Empfindlichkeit wenig zu wünschen übrig, wenn diese Stoffe nicht zusammen vorhanden sind. Falls jedoch Gemische geprüft werden sollen, so verdecken sich die Färbungen gegenseitig und es sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, diese Schwierigkeit zu überwinden. So z. B. ist versucht worden, bei der Prüfung auf Ferrocyanide das rote Ferrirhodanid durch Quecksilberchlorid zu entfärben, oder vorher die Rhodanwasserstoffsäure durch Destillation zu entfernen. Bei der Prüfung auf Ferrocyanide in Gegenwart von Ferricyanid ist die Bildung einer tiefblauen Farbe mit Ferri- oder Ferrosalz im allgemeinen für alle praktischen Zwecke als hinreichend empfindlich betrachtet worden.

Die hier zu beschreibende Untersuchung bezweckte sowohl eine Trennung der genannten Stoffe voneinander, als auch ihren Nachweis auszuführen.

Es ist lange bekannt, dafs durch Kaliumferrocyanid die Ferrocyanide der seltenen Erden, Cer, Thorium, Yttrium, Zirkon usw. gefällt werden, während die Ferricyanide dieser Elemente löslich sind. Hierdurch ist die Anwendung eines Gliedes der genannten Gruppe zur Ausfällung des Ferrocyanions nahegelegt und zwar wählten wir ein lösliches Thoriumsalz, das vielleicht die besten Ergebnisse liefert und leicht zu haben ist.

---

[1] Aus dem Amer. J. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

Es wurde eine Kalium-Ferrocyanidlösung hergestellt, die 1 g Salz im Liter enthielt; hiervon wurden bestimmte Mengen verwendet, wenn 5 mg oder weniger erforderlich waren. Die Lösung reagierte neutral gegen Lackmus während der ganzen Untersuchungszeit, wie häufige Proben zeigten.

Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde geprüft durch Verdünnen bestimmter Mengen der Lösung auf 5—10 ccm, schwaches Ansäuern mit Essig- oder Chlorwasserstoffsäure und Zusatz weniger Tropfen einer 10 $^{0}/_{0}$igen Thoriumnitratlösung.

0.0001 g Ferrocyanid gab noch eine deutliche Trübung der Lösung.

Ähnliche Versuche in Gegenwart von 0.1 g Kaliumferricyanid und 0.1 g Kaliumrhodanid zeigten, dafs diese Salze die Empfindlichkeit der Reaktion nicht beeinflufsten. Um die Wirkung der Verdünnung und die höchste Empfindlichkeit der Reaktion festzustellen, wurden einige Fällungen in 100 und 500 ccm Wasser ausgeführt, wobei sich zeigte, dafs 0.0005 g in 100 ccm Wasser und 0.0010 g in 500 ccm Wasser erkennbar waren, d. h. 1 Teil Ferrocyanid in 500000 Teilen Wasser.

In Gegenwart beträchtlicher Mengen Alkaliacetat wird das Thoriumferrocyanid in lösliche Produkte zersetzt, doch kann diese Reaktion durch weiteren Zusatz von Thoriumsalz oder Salzsäure verhindert werden.

Es bietet einige Schwierigkeit, das Thoriumferrocyanid durch Papier allein zu filtrieren, weil der Niederschlag sehr fein verteilt ist. Dieser Übelstand läfst sich aber dadurch beseitigen, dafs man Flüssigkeit und Niederschlag vor der Filtration mit feinverteiltem Asbest schüttelt.

Bei der Auswahl eines Fällungsmittels für das Ferricyanion mufste, mit Rücksicht auf die spätere Prüfung auf Rhodanion durch Ferrisalz, das Reagens vorgezogen werden, das eine farblose Lösung lieferte. Diese Bedingung erfüllten die Salze von Zink und Cadmium und die letzteren erwiesen sich dabei als die empfindlicheren. Nach dem bereits oben beschriebenen Verfahren ergab sich, dafs noch 0.0001 g Ferricyanid in 5—10 ccm essigsaurem Wasser nachweisbar waren, auch in Gegenwart von 0.1 g Kaliumrhodanid. Das Cadmiumferricyanid läfst sich ebensoschlecht filtrieren wie das Thoriumferrocyanid, doch hilft auch hier das oben angegebene Mittel.

Die Ausführung des untersuchten Verfahrens erfolgt folgender-

mafsen: Die zu prüfende Lösung (5—10 ccm in verdünntem Zustande) wird schwach mit Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann mit einem löslichen Thoriumsalz versetzt, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Die Flüssigkeit mit dem suspendierten Thoriumferrocyanid wird hierauf mit feinverteiltem Asbest gut geschüttelt und filtriert, worauf der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen wird.

Die Gegenwart von Ferrocyanid kann man bestätigen durch Zersetzen des gewaschenen Niederschlages auf dem Filter mit starkem Natriumhydroxyd, Ansäuern des klaren Filtrates mit Chlorwasserstoffsäure und Prüfung mit Ferrichlorid.

Das Filtrat vom Thoriumferrocyanid behandelt man mit einem löslichen Cadmiumsalz bis zur vollständigen Ausfällung des Cadmiumferricyanids, welches ebenfalls unter Zusatz von Asbest, wie beschrieben, filtriert und ausgewaschen wird.

Zur Identifizierung des Cadmiumferricyanids wird das Cadmiumferricyanid mit Alkalihydroxyd zersetzt, die Lösung abfiltriert und mit Ferrosalz geprüft.

Das Filtrat vom Cadmiumferricyanid säuert man an und versetzt es mit Ferrichlorid, worauf — bei Gegenwart von Rhodan — die Rotfärbung des Ferrirhodanids auftritt.

Die Methode empfiehlt sich besonders, wenn geringe Mengen von Ferrocyaniden und Ferricyaniden nebeneinander vorhanden sind.

Die folgende Tabelle enthält einige der der erhaltenen Resultate.

| Angew. $K_4FeC_6N_6$ in g | Angew. $K_3FeC_6N_6$ in g | Angew. KSCN in g | Reaktion |
|---|---|---|---|
| | | Prüfung nur auf $K_4FeC_6N_6$. | |
| 0.0010 | 0.1 | 0.1 | deutlich |
| 0.0005 | 0.1 | 0.1 | „ |
| 0.0002 | 0.1 | 0.1 | „ |
| 0.0001 | 0.1 | 0.1 | „ |
| | | Prüfung nur auf $K_3FeC_6N_6$.[1] | |
| 0.1 | 0.0010 | 0.1 | deutlich |
| 0.1 | 0.0005 | 0.1 | ziemlich deutlich |
| 0.1 | 0.0002 | 0.1 | schwach |
| 0.1 | 0.0001 | 0.1 | sehr schwach |

[1] Diese Prüfungen wurden ohne sorgfältiges Auswaschen des Ferrocyanids ausgeführt.

| Angew. $K_4FeC_6N_6$ in g | Angew. $K_3FeC_6N_6$ in g | Angew. KSCN in g | Reaktion |
|---|---|---|---|
| **Prüfung nur auf KSCN.** | | | |
| 0.1 | 0.1 | 0.0010 | deutlich |
| 0.1 | 0.1 | 0.0005 | „ |
| 0.1 | 0.1 | 0.0002 | „ |
| 0.1 | 0.1 | 0.0001 | „ |
| **Prüfung auf $K_4FeC_6N_6$, $K_3FeC_6N_6$ und KSCN.** | | | |
| 0.0100 | 0.0100 | 0.0100 | Scharfe Reakt. auf $K_4FeC_6N_6$, $K_3FeC_6N_6$, KSCN |
| 0.0050 | 0.0050 | 0.0050 | „ |
| 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 | „ |
| **Prüfung mit dem Analytiker unbekannten Gemischen.** | | | |
| 0.0010 | 0.0010 | — | Gefunden $K_4FeC_6N_6$, $K_3FeC_6N_6$ |
| 0.0010 | — | 0.0010 | Gefunden $K_4FeC_6N_6$, KSCN |
| 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 | Gefunden $K_4FeC_6N_6$, $K_3FeC_6N_6$, KSCN |

*The Kent Chemical Laboratory of Yale Univ., New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1907.

---

# Ergänzung zu der neuen Darstellungsform der van't Hoffschen Untersuchungen.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer der früheren Mitteilungen ist eine Ungenauigkeit vorhanden. Es ist gesagt worden, dafs in der neuen Darstellungsform die Krystallisationsbahnen stets mathematisch genaue Linien sind.

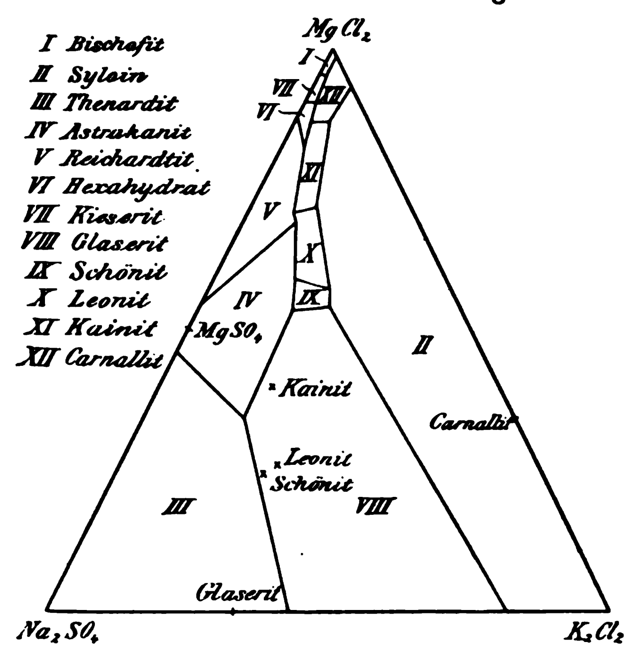



Fig. 1.

Dies ist für die neue Darstellungsform der VAN'T HOFFschen Untersuchungen nur dann richtig, wenn man sich auf das Dreieck $SO_4-K_2-Mg$, also das Dreieck $Na_2SO_4-K_2Cl_2-MgCl_2$ bezieht.

[1] *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 152.

Dasselbe, wie es sich aus den Daten der Tabelle[1] für 25° ergibt, ist in Fig. 1 nochmals gezeichnet. Die Ausgangspunkte der Krystallisationsbahnen sind neben den drei Eckpunkten die durch darangeschriebene Namen besonders hervorgehobenen Punkte der Figur. Bei Verwandlung des Dreieckes in ein Quadrat werden jedoch gerade Linien zu gleichseitig-rechtwinkeligen Hyperbeln, was sich mathematisch leicht beweisen läfst. In Fig. 2 sind einige parallele

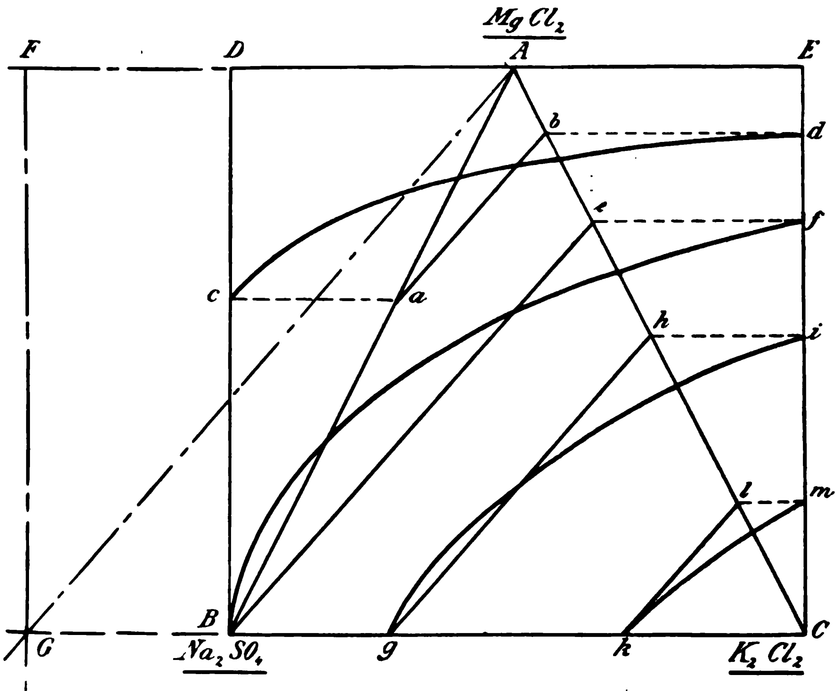



Fig. 2.

Linien des Dreieckes gezeichnet und die dazu gehörigen Hyberbelstücke des Rechteckes angegeben. Die Asymptoten dieser Hyperbeln sind die Geraden *FD* und *FG*. Die Auffindung von *FG* zeigt die Figur, indem durch die Spitze *A* eine Parallele zu der zugehörigen Linie des Dreieckes bis zum Schnittpunkt *G* mit der Dreiecksgrundlinie gezogen wurde. Die geradlinig verlaufenden Krystallisationsbahnen im Dreieck $Na_2SO_4-MgCl_2-K_2Cl_2$ werden also zu mathematisch konstruierbaren Kurven im Viereck $Na_2SO_4-MgCl_2-K_2Cl_2$. Man kann jedoch ohne grofse Fehler die geradlinigen Krystallisationsbahnen auch in dem Viereck beibehalten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 146.

Zu den früheren Mitteilungen ist ferner noch die Gleichung itzuteilen, welche benutzt werden mufs, wenn unter Verdampfen ler umgekehrt unter Aufnahme von Wasser, bei Änderung der odenkörper eine Lösung zu einer anderen wird. Hat man die ɔiden Lösungen:

$$L_1 = 100m_1\,H_2O;\ a_1\,K_2;\ b_1\,Mg;\ (100 - a_1 - b_1)SO_4;\ c_1\,Na_2;\ (2(a_1 + b_1) - c_1 - 100)Cl_2,$$

ıd

$$L_2 = 100m_2\,H_2O;\ a_2\,K_2;\ b_2\,Mg;\ (100 - a_2 - b_2)SO_4;\ c_2\,Na_2;\ (2(a_2 + b_2) - c_2 - 100)Cl_2,$$

besteht die Gleichung:

$$xL_1 = yL_2 + z\,H_2O + u\,K_2 + v\,Mg + w\,Na_2 + s\,Cl_2 + t\,SO_4.$$

ɔtzt man jetzt die Mengen $H_2O$, $K_2$, Mg, $Na_2$, $SO_4$, $Cl_2$ der beiden ɔiten dieser Gleichung bezüglich gleich, so erhält man die Bedingungs- eichungen:

$$
\begin{aligned}
100m_1 \cdot x &= 100m_2 \cdot y + z && (H_2O)\\
a_1 \cdot x &= a_2 \cdot y + u && (K_2)\\
b_1 \cdot x &= b_2 \cdot y + v && (Mg)\\
(100 - a_1 - b_1) \cdot x &= (100 - a_2 - b_2) \cdot y + t && (SO_4)\\
c_1 \cdot x &= c_2 \cdot y + w && (Na_2)\\
(2(a_1 + b_1) - c_1 - 100) \cdot x &= (2(a_2 + b_2) - c_2 - 100) \cdot y + s && (Cl_2)
\end{aligned}
$$

Diese Gleichungen beherrschen **sämtliche** Umsetzungen, die ɔerhaupt bei den angegebenen Lösungen möglich sind. Um die- lben auf konkrete Fälle anzuwenden, hat man für die Variabeln e erforderlichen Werte einzusetzen.

*Hannover*, *Chem. Abteilg. des Bauingenieur-Laboratorium d. Kgl. Techn. ɔchschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1907.

# Über Aluminiumnitrid.

Von

FR. FICHTER.

Aluminiumnitrid erhielten zuerst BRIEGLEB und GEUTHER[1] im Verlaufe von Untersuchungen, welche die direkte Verbindung verschiedener Metalle mit Stickstoff zum Ziele hatten. Aluminiumfeilspäne wurden im Porzellanschiffchen im böhmischen Glasrohr im Verbrennungsofen hoch erhitzt und zwei Stunden lang mit Stickstoff behandelt. Das Aluminium nahm 3 % an Gewicht zu, zeigte auf der Oberfläche einen weifsen Anflug, und war im Innern bräunlich angelaufen; mit Kaliumhydroxyd geschmolzen entwickelte es stark Ammoniak. „Man würde mit Gewifsheit daraus den Schlufs ziehen können, dafs das Aluminium sich mit dem Stickgas vereinigen kann, wenn es nicht mit Silicium und Eisen verunreinigt wäre. Die Gewichtszunahme und Ammoniakmenge scheint indes zu beträchtlich, um letzteren beiden allein zugeschrieben zu werden" — das ist der Schlufs, den BRIEGLEB und GEUTHER aus ihren Beobachtungen ziehen.

J. W. MALLET[2] hat das Aluminiumnitrid rein dargestellt durch einen in ganz anderer Absicht unternommenen Versuch. Er wollte nämlich feststellen, ob geschmolzenes Aluminium Kohlenstoff auflöst, etwa wie Eisen, und erhitzte zu diesem Zweck kleine Barren von Aluminium, eingebettet in trockenes Natrimcarbonat, in einem Kohletiegel, in einem mit Gasretortenkohlen gespeisten Windofen 4—5 Stunden lang. Der erhaltene Aluminiumregulus zeigte auf seiner Oberfläche und in Hohlräumen kleine gelbe krystallinische Partikelchen, die MALLET als Aluminiumnitrid erkannte. Er hat allerdings nur sehr kleine Mengen davon erhalten, und konnte z. B.

---

[1] *Ann. d. Chem.* 123 (1862), 228.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 30 (1876), 349; *Ann. d. Chem.* 186 (1877), 155.

zur Analyse nur 0.0374 g reine Substanz isolieren; aber es gelang ihm doch, die Zusammensetzung $Al_2N_2$ (oder einfacher AlN) und die wesentlichsten Eigenschaften des Nitrids festzustellen, nämlich seine Zersetzbarkeit durch Alkalien (geschmolzen oder in konzentrierter Lösung), und seine Umwandlung, beim Erhitzen an der Luft, in Aluminiumoxyd, unter Verlust des Stickstoffs.

Eine Reihe von später folgenden Arbeiten beweist, daſs das Aluminium eine groſse Neigung besitzt, sich mit dem Stickstoff zu verbinden, und daſs es in fein verteiltem Zustand sogar den Stickstoff der Luft aufnimmt, trotz gleichzeitiger Reaktion mit dem Sauerstoff.

Franck und Rossel[1] beschrieben die Verbrennung einer Mischung von Aluminiumpulver mit gepulvertem Calciumcarbid, die zu einer stickstoffreichen Masse führt. Sie waren der Ansicht, daſs zur Erzielung stickstoffreicher Verbrennungsprodukte der Zusatz von Calciumcarbid oder von gebranntem Kalk wesentlich sei.

Aber Camille Matignon[2] beobachtete, daſs bei der Verbrennung von reinem Aluminiumpulver an der Luft, in einem hocherhitzten Tiegel, unter glänzender Feuererscheinung sich neben Aluminiumoxyd immer Aluminiumnitrid bildet.

C. Zenghelis[3] verbrannte Aluminiumpulver in erhitzten Tiegeln in einem Strom von Sauerstoff, und erzielte dabei eine Temperatur, die er auf 4000° schätzt. Er sagt: „Bei dieser extrem hohen Temperatur vereinigt sich Aluminium direkt mit Stickstoff zum Nitrid"; als Bedingung für die Durchführung der Reaktion erscheint also eine möglichst hohe Temperatur.

Der Vollständigkeit halber muſs noch erwähnt werden, daſs Leo Ahrons[4] die Bildung eines grauschwarzen Aluminiumnitrids beim Brennen eines Lichtbogens zwischen Aluminiumelektroden in einer Stickstoffatmosphäre beobachtet hat, und daſs Moissan[5] die Verunreinigung des technischen Aluminiums durch kleine Mengen von Stickstoff — eine Verunreinigung, welche die mechanischen Qualitäten des Aluminiums verschlechtert — der Anwesenheit von Nitrid, das in Aluminium leicht löslich sein soll, zuschreibt.

Alle Autoren sind darin einig, daſs die Vereinigung von Alu-

---

[1] *Chem. Zeitg.* **20** (1896), 38; **21** (1897), 263.
[2] *Compt. rend.* **130** (1900), 1390.
[3] *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 698.
[4] *Naturw. Rundschau* **14**, 453; *Chem. Centrbl.* **1899** II, 643.
[5] Le four électrique, p. 267 (1897).

Das erhaltene Aluminiumnitrid ist ein bläulichgraues Pulver, ohne Anzeichen von Krystallisation. Es reagiert langsam schon mit dem Wasserdampf der Luft, so dafs die Flaschen immer mit Ammoniakdampf erfüllt sind: aber zur vollständigen Umsetzung zu Ammoniak und Aluminiumhydroxyd ist Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur erforderlich. Auch unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion nicht eben rasch, indem z. B. im Einschmelzrohr das Aluminiumhydroxyd einen Teil des unzersetzten Nitrids einhüllt, so dafs auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 135° nur etwa zwei Drittel des Nitrids zersetzt werden.

Rasch und glatt vollzieht sich die Ammoniakentwickelung beim Kochen mit Alkalilösung, stürmisch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd.

Wenn man Aluminiumnitrid beim Zutritt von Sauerstoff erhitzt, so verwandelt es sich nach und nach in Aluminiumoxyd. An der Luft geht die Reaktion langsam und unvollständig, im Sauerstoffstrom aber unter Erglühen quantitativ vor sich. Der Stickstoff entweicht frei.

Auf Grund dieser Reaktion hoffte ich, die Bildungswärme des Aluminiumnitrids bestimmen zu können, durch Verbrennen im Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe.[1] Die Aufgabe der Bestimmung der Verbrennungswärme des Aluminiumnitrids hat sich leider nicht lösen lassen. Es gelang nicht, das Aluminiumnitrid quantitativ in Reaktion zu bringen, auch nicht durch Verdünnen mit Benzoesäure oder mit Kohle — immer enthielt der Rückstand noch Aluminiumnitrid. Die höchste Verbrennungswärme, die beobachtet wurde, beträgt 4167 cal pro Gramm. Daraus berechnet sich 166 125 cal pro Gramm-Mol. AlN, gegenüber 193 494 cal pro Grammatom Al, was eine Differenz von + 27 369 cal als oberste Grenze des Wertes der Bildungswärme von AlN pro Gramm-Mol. ergeben würde. Der wahre Wert ist selbstverständlich niedriger, aber die erhaltenen Zahlen deuten wie die Beobachtung des Aufleuchtens im Rohr bei der Stickstoffaufnahme, auf eine positive Bildungswärme hin.

Die Untersuchung des Aluminiumnitrids ist noch keineswegs abgeschlossen. Mit Herrn Dr. E. Alber, dem ich die sorgfältige Ausführung der bisher geschilderten Versuche verdanke, werde

---

[1] Ich bin Herrn Prof. Dr. E. J. Constam, dem Vorstand der eidgenöss. Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich, für die mühevolle Durchführung dieser Messungen sehr vielen Dank schuldig.

ich mir die weitere Erforschung des jetzt so leicht zugänglichen Aluminiumnitrids angelegen sei lassen.

Das Aluminiumnitrid spielt eine wichtige Rolle bei einem vor kurzem bekannt gewordenen Verfahren zur Verwertung des Luftstickstoffs[1]. Nach Angabe der Patente[2] wird die Stickstoffbindung erzielt mit Hilfe des aluminiumcarbidreichen Reaktionsproduktes, das man beim Erhitzen von Tonerde und Kohle im elektrischen Ofen erhält. Wenn ich die Reaktion richtig beurteile, so ist die Bindung des Stickstoffs bei diesem Verfahren bedingt durch die Entstehung von Aluminiumnitrid, und nicht etwa durch die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Aluminium-Stickstoffverbindung. Wenn man Aluminiumcarbid darstellt, so erhält man eine Mischung von Carbid mit ziemlich viel Metall, etwas Nitrid und wechselnden Mengen von Oxyd. Zur Gewinnung von reinem Carbid mufs man sehr hoch erhitzen, um das Nitrid zu zerstören und das Oxyd vollständig in Reaktion zu bringen; dann resultiert eine Mischung von Carbid und Metall, aus der das letztere mit eiskalter Salzsäure herausgelöst werden mufs. Leitet man über rohes oder reines Carbid bei hoher Temperatur Stickstoff, so bildet sich aus dem vorhandenen freien Aluminium das Nitrid. Carbid und Oxyd ihrerseits können aber, wie J. N. Pring[3] wahrscheinlich gemacht hat, unter Bildung von Aluminiummetall miteinander reagieren und so das Material für Aluminiumnitridbildung nachliefern.

[1] Herrn Dr. O. Serpek, dem Erfinder dieses Verfahrens, möchte ich auch an dieser Stelle für seine vielen interessanten Mitteilungen bestens danken.

[2] D.R.P. 181991 und 181992.

[3] *Journ. Chem. Soc.* 87, 1530; *Chem. Centrbl.* 1905 II, 1714.

*Basel, Universitätslaboratorium I, Mai 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Mai 1907.

# Über den Farbenwechsel von Kobalt- und Kupferchlorid in Lösung.

Von

Alfred Benrath.

Die Abhandlungen von Donnan[1] und von Lewis[2] lassen erkennen, daſs das Problem, weshalb Lösungen von Kobalt und von Kupferchlorid beim Erhitzen und beim Hinzugeben von anderen Chloriden ihre Farbe ändern, noch nicht gelöst ist, daſs aber die Anwendung physikalisch-chemischer Arbeitsmethoden wahrscheinlich eine Lösung herbeiführen wird. Eine ausführliche Literaturangabe und eine eingehende Besprechung der Theorien, die zur Erklärung des Farbenumschlages aufgestellt worden sind, findet man in der Abhandlung von Donnan und Bassett,[3] in der diese Forscher auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Schluſs kommen, daſs in den roten Kobaltchloridlösungen das Kobalt als Kation, in den blauen dagegen als komplexes Anion vorhanden sei, daſs also die Chloride, welche die Blaufärbung der Lösung verhindern, wie Mercuri- oder Zinkchlorid, mit den Chlorionen des Kobaltchlorids komplexe Anionen bilden, z. B. $HgCl_4''$, während das Kobaltchlorid mit den Chlorionen der blaufärbenden Chloride, wie Calciumchlorid, zu komplexen Anionen von der Form $CoCl_3'$ oder $CoCl_4''$ zusammentreten. Sie stützen diese Anschauung auf Resultate, die sie bei Untersuchungen über Siedepunktserhöhung und über Ionenwanderung gefunden haben.

Die Bestimmungen der Siedepunktserhöhung haben sie, mit einer Ausnahme, in alkoholischer Lösung ausgeführt und angenommen, man könne die in einem Lösungsmittel gefundenen Resultate auch auf andere übertragen. Sie schlossen, daſs sich Komplexe gebildet hätten, wenn das Gemisch zweier Salze in einer bestimmten Menge Lösungsmittel eine geringere Siedepunktserhöhung hervorruft, als sie sich aus der Summe der Erhöhungen, welche die Komponenten bewirken, berechnet. Sie fanden, daſs sowohl Quecksilber- als auch Calciumchlorid in alkoholischer Lösung mit Kobaltchlorid Werte liefern, welche den Schluſs auf Komplexbildung zulassen. Ich habe die Versuche in wässeriger

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 315.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 56 (1906), 223.

[3] *Trans. Chem. Soc.* 81 (1902), 939.

Lösung wiederholt und gefunden, dafs man bei Chloriden, welche die Blaufärbung verhindern, wie Quecksilber-, Cadmium-, Zink-, Zinnchlorid, auf Komplexbildung schliefsen kann, bei den anderen, welche die Blaufärbung hervorrufen, dagegen nicht, wenigstens bei Konzentrationen, bei welchen die VAN'T HOFFschen Gesetze noch allenfalls gelten. In folgenden Tabellen stehen in der ersten Horizontalreihe die Siedepunktserhöhungen, welche die darüberstehenden Salzmengen in 100 g Wasser hervorriefen, in der zweiten die Erhöhungen, welche Gemische von in Tabelle A 4 g, Tabelle B 5 g $CoCl_2.6H_2O$ mit diesen Salzmengen bewirkten, und in der dritten die Werte, die sich nach dem DALTONschen Gesetz aus den Partialerhöhungen berechnen.

Tabelle A. Chloride, welche die Blaufärbung verhindern.

| 4 g $CoCl_2.6H_2O$ | 4.555 g $HgCl_2$ | 2.3 g $ZnCl_2$ | 3.7 g $CdCl_2.2H_2O$ | 4 g $SnCl_2.2H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| 0.205 | 0.100 | 0.150 | 0.100 | 0.160 |
| | 0.220 | 0.320 | 0.255 | 0.310 |
| | 0.305 | 0.355 | 0.305 | 0.365 |

Tabelle B. Chloride, welche die Blaufärbung bewirken.

| 5 g $CoCl_2.6H_2O$ | 2.5 g $BaCl_2.2H_2O$ | 2 g $CaCl_2$ | 5 g NaCl |
|---|---|---|---|
| 0.250 | 0.105 | 0.140 | 0.752 |
| | 0.355 | 0.395 | 1.050 |
| | 0.355 | 0.390 | 1.002 |

| 5 g $MgCl_2.6H_2O$ | 4 g $AlCl_3.6H_2O$ | 1.2 g HCl |
|---|---|---|
| 0.222 | 0.252 | 0.341 |
| 0.582 | 0.510 | 0.596 |
| 0.572 | 0.502 | 0.590 |

Während in Tabelle A die Siedepunktserhöhung, die das Salzgemisch bewirkt, bei weitem nicht den nach dem DALTONschen Gesetz berechneten Wert erreicht, ist sie in Tabelle B entweder gleich diesem oder gröfser. Man ist nach diesen Untersuchungen also nur für die Chloride, welche die Blaufärbung verhindern, berechtigt, Komplexbildung anzunehmen.

Ähnlich wie beim Kobaltchlorid liegen die Verhältnisse beim Kupferchlorid. Während eine verdünnte, heifse, grüne Lösung dieses Salzes auf Zusatz der meisten Chloride grün bleibt oder gelb gefärbt wird, schlägt die Farbe beim Zugeben von Quecksilberchlorid in blau um. Folgende Zahlen zeigen, dafs man nur in der Quecksilberchlorid enthaltenden Lösung auf Komplexbildung schliefsen kann, dafs sogar Cadmiumchlorid hierzu nicht befähigt ist. Die Anordnung der Zahlen ist dieselbe wie in den vorigen Tabellen.

| 3.7 g $CuCl_2.2H_2O$ | 5 g $HgCl_2$ | 3.7 g $CdCl_2.2H_2O$ | 2 g NaCl | 7.1 g HCl |
|---|---|---|---|---|
| 0.190 | 0.108 | 0.100 | 0.305 | 1.860 |
| | 0.208 | 0.298 | 0.510 | 2.090 |
| | 0.298 | 0.290 | 0.495 | 2.050 |

Bei niedrigerer Temperatur scheint dagegen Cadmiumchlorid mit Kupferchlorid eine komplexe Verbindung zu bilden, während Zinkchlorid auch beim Gefrierpunkt der Lösung nicht dazu neigt. 2 g $CdCl_2.2H_2O$ + 2 g $CuCl_2.2H_2O$ erniedrigten den Gefrierpunkt von 100 g Wasser um 0.890° statt um 0.972°, während die Erniedrigung in einer Lösung von 2 g $CuCl_2.2H_2O$ + 2 g $ZnCl_2$ in 100 g Wasser 1.385° statt 1.380° betrug. Man sieht also, dafs sowohl Kobalt- als auch Kupferchlorid in wässeriger Lösung nur mit Chloriden, welche den Farbenumschlag verhindern, nicht mit solchen, welche ihn begünstigen, Komplexe bilden, die mittels der osmotischen Methoden nachweisbar sind.

Dafs bei bedeutend höheren Konzentrationen Kobalt- und Kupferchlorid mit den Chlorionen von Alkali- und Erdalkalichloriden komplexe Anionen zu bilden vermögen, scheint durch die elektrolytischen Untersuchungen von Donnan und Bassett[1] und von Kohlschütter[2] bewiesen zu sein. Da aber der Farbumschlag schon bei solchen Konzentrationen merklich ist, bei denen mittels der Siedemethode keine Komplexbildung nachgewiesen werden kann, so scheint es nicht angängig, in dieser Komplexbildung den Grund für den Farbumschlag zu sehen. Aufser den von Lewis[3] angeführten Tatsachen, die gegen diese Annahme sprechen, möchte ich noch hervorheben, dafs es gewagt ist, anzunehmen, dafs Komplexe, die sich bei höherer Temperatur bilden, bei niederer wieder zerfallen, dafs also Komplexbildung ein endothermischer, Zerfall dagegen ein exothermischer Vorgang sei.[4] Ein einwandfreies Analogon hierzu wird sich wohl schwerlich finden lassen, und auch im vorliegenden Fall ist eine solche Annahme, die sich thermodynamisch wohl kaum begründen läfst, mehr eine Folgerung aus der Donnanschen Theorie als ein Ergebnis genauer Untersuchungen.

Es scheint, als ob man bei der Erklärung des Phänomens auf die Erörterungen v. Babos[5] zurückgreifen müsse. Nach ihm bilden die Chloride, welche die Blaufärbung des Kobaltchlorids verhindern, mit diesem Doppelsalze, während die Blaufärbung beim Erhitzen des trockenen roten Salzes sowohl als der Lösung von Wasseraustritt herrührt, der durch wasserentziehende Mittel, wie Chloride, gefördert wird. Diese Anschauung, der keine einzige Tatsache

[1] *Trans. Chem. Soc.* 81 (1902), 946.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 37 (1904), 1153.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 52 (1905), 224; 56 (1906), 224.
[4] *Trans. Chem. Soc.* 81 (1902), 953; *Zeitschr. phys. Chem.* 53 (1905), 319.
[5] *Jahresbericht* 1857, 72.

widerspricht, die dagegen durch viele gestützt wird, läfst sich sowohl mit der von BILTZ[1] angegebenen Modifikation der Dissoziationstheorie als auch mit der WERNERschen Theorie sehr gut in Einklang bringen. Es fehlt nur die Kenntnis des Hydratationsgrades der aufgelösten Salze.

Zu der von DONNAN[2] als „unzulässig" erklärten Arbeit von LEWIS[3] und der als „antiquarisch" hingestellten von HARTLEY[4] möchte ich ein paar kleine Beobachtungen hinzufügen, die zu Resultaten führen, welche denen ähnlich sind, zu welchen LEWIS gelangt ist. Zunächst fragte es sich, wie sich der Dissoziationszustand des Kobaltchlorids mit wachsender Konzentration und steigender Temperatur ändert.[5] In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen der ersten Kolumne die Gewichtsmengen von Hexahydrat, die in je 100 g Wasser aufgelöst waren, die unter $\Delta$ stehenden die dazugehörige Gefrierpunktserniedrigung, die unter $E$ befindlichen die Siedepunktserhöhung. $M_\Delta$ und $M_E$ bezeichnen die aus $\Delta$ und aus $E$ für wasserfreies Salz berechneten Molekulargewichte.

| | $\Delta$ | $M_\Delta$ | $E$ | $M_E$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1 | 49.3 | 0.25 | 54.4 |
| 10 | 2.07 | 46.7 | 0.51 | 52.2 |
| 15 | 3.09 | 45.9 | 0.76 | 51.5 |
| 20 | 4.34 | 42.4 | 1.02 | 49.7 |

Es ergibt sich also ein nur wenige Prozent betragender Rückgang der Dissoziation beim Erhitzen und ein Fortschreiten derselben beim Vergröfsern der Konzentration. Es ist dies eine oft beobachtete Erscheinung, die sich nach BILTZ und JONES nur durch die Annahme einer starken, sich beim Erwärmen verringernden Hydratation der aufgelösten Chloride erklären läfst, nicht aber einer Autokomplexbildung, die doch mit wachsender Konzentration gröfser werden müfste.

Ebenso wie in zusatzfreier wässeriger Lösung[6] steigert sich die Temperatur der Blaufärbung in Lösungen von Chloriden proportional dem Wasserzusatz.

In Lösungen, welche dieselbe Menge Kobaltchlorid enthalten, erzeugen äquivalente Mengen anderer Chloride die Blaufärbung bei derselben Temperatur. In einer 5 %igen Lösung riefen z. B. 20 g NaCl, 25.5 g KCl, 14.5 g LiCl, 18.5 g $NH_4Cl$, 37.3 g $BaCl_2$, 27.3 g

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **40** (1902), 198.
[2] l. c. [3] l. c.
[4] *Trans. Chem. Soc.* **83** (1903), 401.
[5] Vergl. BILTZ, l. c., S. 200.
[6] GODEFROY, *Bull. Par.* **47**, 272.

$SrCl_2$, 19 g $CaCl_2$ die Blaufärbung bei 92—94° hervor, das Hinzufügen von 5 g NaCl und äquivalenten Mengen der anderen Salze erniedrigten diese Temperatur um 14°. Der Chlorwasserstoff bildet eine Ausnahme, da eine 12.5 %ige Salzsäure den Farbumschlag schon bei 75° hervorrief. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs die Lösung auf einer weifsen Asbestplatte an einem hellen Fenster erhitzt, und die Temperatur abgelesen wurde, bei welcher der Schatten dieselbe Farbe wie die Lösung selbst besafs. Da die Konzentration der Chlorionen in diesen Lösungen nicht dieselbe ist, so kann, wie Lewis[1] im Anschlufs an ähnliche Versuche ausgeführt, die Blaufärbung nicht durch die Wirkung der Ionen hervorgerufen werden. Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs bei den angeführten Temperaturen äquivalente Mengen der oben aufgezählten Salze dieselbe Menge „gebundenen" Wassers enthalten.

Nach Hartley[2] beruht die Blaufärbung alkoholischer Kobaltchloridlösungen auf der Bildung von Alkoholaten, die durch Wasser zersetzt werden. Ich habe ein blaues Methylalkoholat von der Formel $CoCl_2.2CH_3OH$[3] dargestellt, indem ich wasserfreies Kobaltchlorid mit wenig Methylalkohol zusammenbrachte, worin es sich unter starker Wärmeentwickelung auflöste, und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen liefs. Cl gefunden: 36.1 %, berechnet 36.6 %. Die von Donnan aufgefundene Rotfärbung beim Abkühlen blauer alkoholischer Lösungen kann auf der Bildung höherer Alkoholate beruhen.

**Zusammenfassung.**

Die oben angestellten Betrachtungen stützen die Hartley-Lewissche Hydrattheorie.

1. Der Farbumschlag von Kobalt- und Kupferchloridlösungen beruht nicht auf Komplexbildung, sondern auf der Bildung niederer Hydrate, sowohl in reinem Wasser als auch in Gegenwart von Chloriden.

2. Nur Chloride, welche den Farbumschlag verhindern, bilden mit den in Frage kommenden Chloriden komplexe Salze.

3. Alkohole bilden Alkoholate.

4. Die Wernersche Theorie kann erst berücksichtigt werden, wenn der Hydratationsgrad der Salze in Lösung bekannt ist.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 52 (1905), 230.

[2] l. c., S. 403.

[3] Vergl. Bourion, *Compt. rend.* 134 (1902), 472.

*Königsberg, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1907.

## Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XLVII.

# Über einige Platinlegierungen.

Von

FR. DOERINCKEL.

Mit 5 Figuren im Text und 3 Tafeln.

## Einleitung.

Vorliegende Arbeit soll zur Aufklärung der Frage beitragen, welche Vorgänge sich beim Zusammenschmelzen von Platin mit Kupfer, Silber, Gold, Zinn oder Blei, bzw. beim Abkühlen der Schmelzen abspielen, besonders ob die Komponenten Mischkrystalle oder Verbindungen bilden, und welche Formeln diesen zukommen.

Von der umfangreichen Literatur der Platinlegierungen werden die Arbeiten, die gleiche Ziele verfolgen, oder die mit ähnlichen Untersuchungsmethoden ausgeführt wurden wie die vorliegende, bei den einzelnen Legierungen näher beschrieben werden. Einige andere Arbeiten, die aufser den von mir untersuchten meist auch noch eine gröfsere Anzahl anderer Platinlegierungen behandeln, seien hier nur kurz erwähnt.

WERTHEIM[1] mafs die Elastizitätskoeffizienten verschiedener Platinlegierungen und fand, dafs sie beinahe das Mittel aus denen ihrer Bestandteile darstellen, ohne von Kontraktionen oder Dilatationen, die beim Zusammenschmelzen auftreten, beeinflufst zu werden.

Auch für die Ausdehnungskoeffizienten einiger Platinlegierungen ergab sich nach Messungen von MATTHIESSEN,[2] dafs sie ungefähr das Mittel von denen der Komponenten darstellen. Die elektrische

[1] *Pogg. Ann.* Ergänzgsbd. 2 (1848), 73.

[2] *Pogg. Ann.* **110** (1860), 190; **130** (1867), 50; *Rep. Brit. Assoc.* **1862**, 136; **1863**, 37; *Journ. Chem. Soc.* **20** (1867), 201.

Leitfähigkeit von Platin wird nach anderen Untersuchungen desselben Forschers durch Zusatz von Fremdmetallen verringert.

Auch BARUS[1] fand bei seinen Untersuchungen, die er zum Teil gemeinsam mit STROUHAL[2] unternahm, dafs die Leitfähigkeit von Platinlegierungen geringer ist als die von reinem Platin.

## Allgemeiner Teil.

Die Resultate der folgenden Arbeiten wurden auf Grund thermischer Untersuchungen gewonnen, deren theoretische Grundlagen von G. TAMMANN in seinen Abhandlungen „Zur Anwendung der thermischen Analyse"[3] eingehend besprochen sind; aufserdem wurden die angeätzten Schliffflächen der Reguli einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen, die eine Kontrolle der auf thermischem Wege gewonnen Resultate lieferte.

Die Schmelzen wurden stets mit einem konstanten Gewicht von 30 g Substanz vorgenommen; als Schmelzgefäfse dienten Porzellanröhren aus schwer schmelzbarem Porzellan, die annähernd die Form der üblichen Probierröhrchen hatten. Ein Kohlerohr-Kurzschlufsofen lieferte mit Leichtigkeit Temperaturen von mehr als 1600°, er wurde von der städtischen Starkstromleitung gespeist, deren Spannung von 220 Volt auf 5—6 Volt transformiert war.

Gegen Oxydation wurden die Schmelzen durch Einleiten eines Stroms von Stickstoff, der durch alkalische Pyrogalluslösung völlig von Sauerstoff befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet war, geschützt. Nur bei den Platin-Gold-Legierungen wurde auf Anwendung desselben verzichtet. Gröfsere Gewichtsdifferenzen vor und nach dem Schmelzen als 0.02 g traten nicht auf. Dieselben blieben, weil innerhalb der Versuchsfehler liegend, unberücksichtigt.

Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium, das durch Einschlufs in ein dünnwandiges Porzellanrohr vor Berührung mit der Schmelze geschützt war. Die am Galvanometer abgelesenen Temperaturen wurden mit Hilfe der von HOLBORN und DAY[4] bestimmten Schmelzpunkte von Zinn, Blei, Antimon, Silber und Gold und des von NERNST und v. WARTENBERG[5]

---

[1] *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) **36** (1888), 427; *Beibl.* **13**, 709.

[2] *Abhandlg. kgl. Böhm. Ges. d. Wiss. math.-nat. Kl.* [6] **12** (1884), 14.

[3] *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

[4] *Ann. Phys.* **2** (1900), 545.

[5] *Ber. deutsch. phys. Ges.* **4**, 48.

gemessenen Palladiumschmelzpunktes auf die Skala des Luftthermometers bezogen. An Stelle des Palladiumschmelzpunktes wurde auch gelegentlich der von Ruer[1] korrigierte Nickelschmelzpunkt zum Eichen verwandt. Die Korrektionskurve für das Thermoelement war nahezu eine Gerade, sie stieg bei Temperaturen oberhalb des Goldschmelzpunktes etwas langsamer an als unterhalb desselben. Den Platinschmelzpunkt habe ich selbst nicht bestimmt, sondern stets den von Nernst und Wartenberg (l. c.) angegebenen Wert benutzt.

Wenn für denselben Haltepunkt die Abkühlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen stets dieselbe war, so ist in die Tabellen und das Diagramm die beobachtete Haltezeit unkorrigiert eingetragen; bei wechselnder Abkühlungsgeschwindigkeit wurde die beobachtete Haltezeit $\Delta Z$ mit der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dT}{dZ}$ multipliziert und lieferte, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht zu stark variierten, gute Vergleichswerte.

Als Material für die Schmelzen mit Zinn, Blei und Kupfer diente chemisch reines Platin, für die mit Gold und Silber technisch reinstes Platin, das durch geringe Spuren von Iridium verunreinigt war. Das Kupfer war elektrolytisch dargestellt, Blei und Zinn die reinsten Kahlbaumschen Präparate, das chemisch reine Silber stammte aus der Gold- und Silberscheideanstalt, das Feingold und das Platin von Heraeus.

Die in den folgenden Tabellen und Diagrammen gegebenen Zahlenwerte sind fast alle Mittel von zwei, öfters von mehr Beobachtungen. Zur Bestimmung der Intervalle bei Mischkrystallen[2] leisteten besonders die Erhitzungskurven sehr gute Dienste, weil sich bei ihnen Beginn und Ende des Schmelzens meist schärfer markierten, als bei den Abkühlungskurven Beginn und Ende der Krystallisation.

## Platin-Kupferlegierungen.

Clarke[3] beschreibt eine Platin-Kupferlegierung, die er durch Zusammenschmelzen von gleichen Teilen der Komponenten im Knallgasgebläse erhalten hatte. Die Schmelze war leicht flüssig, die er-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 225.

[2] Vergl. Levin und Tammann, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 136.

[3] *Gilb. Ann.* 62 (1819), 339.

kaltete Legierung weich, liefs sich feilen und hämmern und hatte eine blasse, dem reinen Gold ähnliche Farbe.

Die Resultate meiner Untersuchung sind in der folgenden Tabelle und dem Diagramm zusammengestellt. Die Beobachtungen erstrecken sich auf das Temperaturintervall zwischen 1500° und 700°. Die für den Beginn der Krystallisation beobachteten Temperaturen wichen im Mittel um 3 Grad, die für das Ende beobachteten um 6 Grad voneinander ab.

Tabelle 1.

| Pt-Gehalt in Gewichtsproz. | Temp. des Beginns der Krystallis. in ° | Temp. des Endes der Krystallis. in ° | Länge d. Intervalls in ° |
|---|---|---|---|
| 0 | 1080 | — | — |
| 10 | 1131 | 1095 | 36 |
| 20 | 1146 | 1108 | 38 |
| 30 | 1189 | 1142 | 47 |
| 40 | 1257 | 1195 | 62 |
| 50 | 1308 | 1247 | 61 |
| 60 | 1388 | 1330 | 58 |
| 70 | 1495 | 1443 | 52 |
| 80 | — | — | — |
| 90 | — | — | — |
| 100 | 1744 | — | — |

Für die Reinheit des benutzten Kupfers spricht der von mir als Mittel von drei Beobachtungen gefundene Schmelzpunkt von 1080° (± 2°), während Holborn und Wien denselben zu 1082° angeben. Man mufs hiernach annehmen, dafs das Kupfer frei von Oxydul war und sich auch beim Schmelzen kein solches gebildet hat, in der Tat konnte auch mikroskopisch kein $Cu_2O$ nachgewiesen werden.

Die Kurve *ABC* verbindet die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation, während *ADC* das Ende derselben bezeichnet. Das Diagramm zeigt, dafs Platin und Kupfer bis zu einem Platingehalt von 70 % eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, und obwohl für die höheren Platinkonzentrationen keine Beobachtungen vorliegen, ist nach dem Verlauf der Kurve als wahrscheinlich anzusehen, dafs diese Reihe kontinuierlich bis zum reinen Platin reicht, wie es auf dem Diagramm durch die gestrichelte Linie angedeutet ist.

Die Form der Abkühlungskurven und die mikroskopische Struktur beweisen die Existenz dieser Mischkrystallreihe: Von 10 bis 70 % Pt zeigen die Abkühlungskurven deutliche, gut ausgeprägte Krystallisationsintervalle. Die mikroskopische Struktur scheint zwar zunächst unserer Annahme zu widersprechen; die mit $HNO_3$

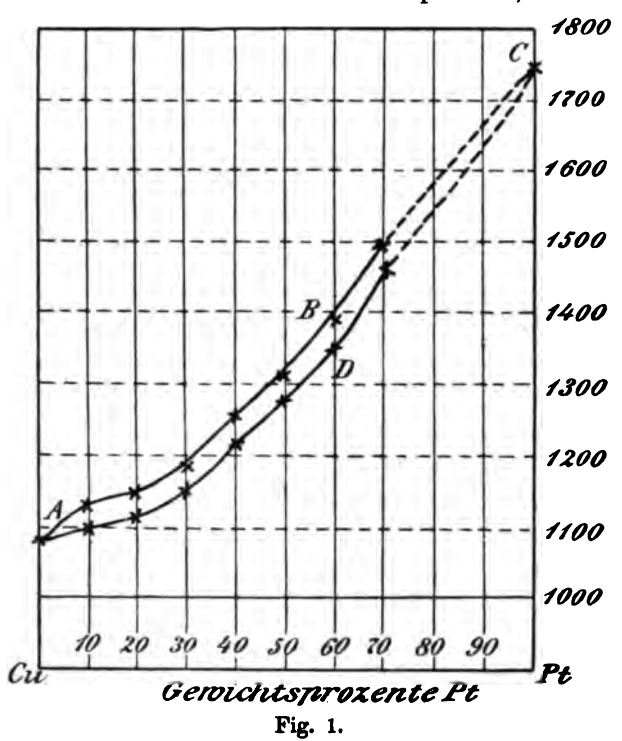


Fig. 1.

bzw. Königswasser geätzten Schliffflächen erscheinen nämlich zuerst durchaus inhomogen, wie Fig. 1, 2 und 3 (Tafel III) zeigen. Hiernach scheint zunächst ein Pt-reicher Krystall ausgeschieden zu sein, den dann die Pt-ärmere Legierung umhüllte. Erhitzt man jedoch diese Reguli längere Zeit auf die durch die Kurve *A D C* gegebene Temperatur, so werden sie vollkommen homogen. Die Reguli mit 40% und 70 % Pt wurden im Nickeltiegel, dessen innere Wände mit Asbest bekleidet waren, unter Wasserglas 2 Stunden auf 1100° erhitzt und zeigten dann, auch nach sehr langer Einwirkung des Ätzmittels, keinerlei Inhomogenität mehr. Dies ist ein Beweis dafür, daſs die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Metalle ineinander auch im festen Zustand schon eine bedeutende ist, beginnt doch das Schmelzen der 70 % Pt enthaltenden Legierung

erst oberhalb von 1400°. Gewöhnlich besteht ein Konglomerat von Mischkrystallen aus einer Menge von Polyedern, deren Grenzflächen auf dem Schliff nach dem Ätzen als feine Linien sichtbar werden. Es gelang mir aber in diesem Falle nach dem Homogenisieren nicht mehr, dieselben sichtbar zu machen.

Da die Legierungen nach dem Abkühlen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht völlig homogen sind, stellt die Kurve *ADC* nicht genau die Gleichgewichtskurve für die Krystalle dar, die mit der betreffenden Schmelze von *ABC* im Gleichgewicht sind.

Ich beobachtete bei den Abkühlungskurven der Platin-Kupferlegierungen wieder eine Erscheinung, die mir bereits bei der Untersuchung von Mangan-Siliciumlegierungen[1] aufgefallen war. Die Schmelzen neigten bei der ersten Krystallisation viel weniger zu Unterkühlungen als nach wiederholtem Erhitzen; wenn Unterkühlungen wirklich schon bei der ersten Krystallisation auftraten, so waren sie fast stets viel geringer als nach dem Wiedererhitzen. Es lag die Annahme nahe, dafs beim erstmaligen Erhitzen nicht alles gelöst worden sei, und dafs dann die Spuren von Ungelöstem als Impfkeime gewirkt hätten; dem widerspricht aber das Auftreten geringer Unterkühlungen schon beim ersten Krystallisieren, die bei Gegenwart von Keimen ganz ausbleiben müfsten; aufserdem beobachtete ich die gleiche Erscheinung, wenn ich das Metallgemisch schon das erstemal sehr lange auf hoher Temperatur hielt, um sicher zu sein, dafs wirklich alles geschmolzen war.

Die Farbe des Kupfers verschwindet bei steigendem Platingehalt der Reguli rasch, und schon bei 40 % ist sie rein weifs. Bis zu 50 % Pt wirkt Salpetersäure noch als Ätzmittel auf die Legierungen ein, während sie oberhalb dieser Konzentration nicht mehr angreift. Die Legierungen sind weich, aber aufserordentlich zäh. Ihre Härte beträgt 3—4, sie ritzen Kalkspat, werden aber von Flufsspat geritzt. Alle sind härter als ihre Komponenten, ohne sie bedeutend zu übertreffen.

### Platin-Silberlegierungen.

Bei Leitfähigkeitsmessungen von Platin-Silberlegierungen fand Matthiessen[2] bei 33 % Platin einen Knick in der Leitfähigkeitskurve; ebenso zeigt bei dieser Konzentration die Dehnbarkeit einen

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 117.
[2] *Journ. Chem. Soc.* 20 (1867), 201.

Wendepunkt. Er wirft die Frage auf, ob diese Erscheinungen durch Platin-Silberverbindungen veranlaſst würden, hält solche aber für wenig wahrscheinlich.

Heycock und Neville[1] untersuchten Platin-Silberlegierungen bis zu einem Pt-Gehalt von 2 % und fanden, daſs beide Metalle bis zu dieser Konzentration Mischkrystalle bilden.

Die übrigen Untersuchungen befassen sich vorzüglich mit der Erscheinung, daſs beim Behandeln von Platin-Silberlegierungen mit Salpetersäure nicht nur das Silber in Lösung geht, sondern auch ein beträchtlicher Teil des Platins mitgelöst wird.

Spiller[2] verfolgt diese Löslichkeit von Pt in $HNO_3$, messend in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure. Die untersuchten Legierungen enthielten 0.25—12.9 % Pt. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.2 löst etwa 0.25 % Pt, solche vom spez. Gew. 1.42 löst 0.75—1.25 % Pt, und $HNO_3$ vom spez. Gewicht 1.5 verwandelt die ganze Legierung in ein Gemenge von $AgNO_3$ und Platinschwarz.

Rössler[3] macht nur die qualitative Angabe, daſs Platin, das mit einem Überschuſs von Silber zusammengeschmolzen ist, beim Behandeln der Legierung mit Salpetersäure teilweise mit in Lösung geht.

Erst nach experimenteller Beendigung meiner Arbeit erschien eine Publikation von Thompson und Miller,[4] die sich sowohl mit der thermischen wie mit der mikroskopischen Untersuchung der Platin-Silberlegierungen eingehend beschäftigt. Die von den Verfassern gegebenen Mikrophotographien entsprechen fast genau den von mir aufgenommenen, nur waren die von mir photographierten Schliffe weniger stark geätzt. Zu den thermischen Untersuchungen verwandten Thompson und Miller konstante Gewichtsmengen von 10 g, die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement gemessen, das mit Hilfe der Schmelzpunkte von S, Cu, Sb, Ag auf die Skala des Luftthermometers bezogen war. Die Verfasser haben nicht versucht, die von ihnen beobachteten Knicke und Haltepunkte in ein Diagramm zusammenzufassen, sondern dieselben nur im Text erwähnt und gleichzeitig die Strukturen der betreffenden Reguli beschrieben. Knick und Haltepunkt werden in der

[1] *Phil. Trans.* **189** A (1897), 25.
[2] *Proc. Chem. Soc.* **13** (1897), 118.
[3] *Chem. Zeitg.* **24** (1900), 733.
[4] *Journ. Am. Chem. Soc.* **28** (1906), 1115.

Arbeit im Ausdruck nicht unterschieden, sondern beides wird als „Freiwerden von Wärme“ bezeichnet.

Für einen Pt-Gehalt von 10.39 $^0/_0$ fanden sie einen thermischen Effekt zwischen 1045° und 1050° und einen gröfseren bei 1000°.

Die Abkühlungskurve für 20.59 $^0/_0$ Pt wurde nur von 1100° an aufgenommen, es wurde ein Freiwerden von Wärme bei 1085° beobachtet, ob ein solches auch bei 995° vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Für eine Legierung mit 31.46 $^0/_0$ Pt beobachteten sie eine gröfsere Anzahl von Knicken oder Haltepunkten zwischen 1100° und 1170°. Die besten Abkühlungskurven zeigten eine Abkühlungsverzögerung bei 1160° und vielleicht auch eine solche bei 1230°. Die Schliffe zeigten bei rascher Abkühlung Einschlüsse, wie sie auf Fig. 4 (Tafel III) zu sehen sind, diese waren jedoch bei langsamer Abkühlung nicht vorhanden.

Mikroskopisch verhielt sich die Legierung mit 37.89 $^0/_0$ Pt ganz wie die vorige, nur waren die Einschlüsse jetzt auch bei langsamer Abkühlung vorhanden. Die Knicke oder Haltepunkte lagen bei 1240° und 1170°, letzterer war viel deutlicher als der erstere.

Bei einem Platingehalt von 57.05 $^0/_0$ beobachteten die Verfasser ein Freiwerden von Wärme bei 1240°, bei 1180° und bei 1090°; die mikroskopische Struktur war der der vorigen Reguli analog.

Der elektrische Widerstand der Legierungen nimmt nach den Messungen von Thompson und Miller mit steigendem Pt-Gehalt ziemlich regelmäfsig zu; diese Untersuchungen erstrecken sich jedoch nur bis zu einem Gehalt von 37.89 $^0/_0$ Pt. Ebenso steigt das spezifische Gewicht ziemlich regelmäfsig mit dem Platingehalt an. Auch die Härte, oder richtiger wohl Zähigkeit, steigt mit dem Platingehalt und erreicht bei 57.05 $^0/_0$ Pt einen sehr hohen Wert.

Die Verfasser glauben an die Existenz einer Platin-Silberverbindung, die nach ihrer Ansicht in der Nähe der sehr zähen Legierung mit 57.05 $^0/_0$ Pt liegen wird. Sie vermuten, dafs durch diese Verbindung die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure verursacht wird.

Die Abkühlungs- bzw. Erhitzungskurven, auf Grund deren die folgende Tabelle und das Diagramm entworfen sind, wurden in dem Temperaturintervall zwischen 1600° und 300° beobachtet.

Die Kurve *ABC* verbindet die Temperaturen primärer Krystallisation, sie weist in *B* einen deutlichen Knick auf. Von 32—50 $^0/_0$ Pt

Tabelle 2.

| Gew.-Proz. Pt | Atom-Proz. Pt | Temp. d. Beginns d. Kryst. in ° | Temp. des Endes der Kryst. in ° | Länge des Intervalls in ° | Temp. d. II. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. II. Haltep. in Sek. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 962 | — | — | — | — |
| 10 | 5.8 | 1045 | 993 | 52 | — | — |
| 20 | 12.2 | 1120 | 999 | 121 | — | — |
| 30 | 19.2 | 1181 | 1003 | 178 | — | — |
| 40 | 27.0 | 1186 | 1008 | 178 | — | — |
| 45 | 31.3 | 1186 | 1108 | 80 | — | — |
| 50 | 35.7 | 1463 | — | — | 1184 | 25 |
| 60 | 45.5 | 1535 | — | — | 1184 | 30 |
| 70 | 56.5 | 1559 | — | — | 1186 | 25 |
| 80 | 69.0 | 1588 | — | — | 1180 | 25 |
| 90 | 83.3 | — | — | — | — | — |
| 100 | 100 | 1744 | — | — | — | — |

Fig. 2.

ist die Kurve, welche der primären Kristallisation entspricht, nur gestrichelt gezeichnet, weil hier keine entsprechenden Knicke auf den Abkühlungskurven beobachtet wurden. Es ist also immerhin möglich, dafs der Punkt *B* nicht genau bei einer Konzentration von 32 % Pt liegt. Die Abkühlungskurven konnten wegen der hohen Schmelztemperaturen der Legierungen nur bis zu 80 % Pt aufgenommen werden, es ist deshalb nicht mit Sicherheit zu sagen, ob sich auf dem Aste *CB* primär Platin aus den Schmelzen ausscheidet oder ein anderer Pt-reicher Krystall.

Sinkt die Temperatur bis 1184°, so reagieren die auf dem Aste *CB* primär ausgeschiedenen Krystalle mit der Schmelze von der Zusammensetzung *B* unter Bildung des Krystalles *D*. Von der Konzentration des Punktes *D* bis zum reinen Silber besteht eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Die Haltepunkte, die der Reaktion von Krystall und Schmelze unter Bildung des Mischkrystalles entsprechen, sind auf der Horizontalen *BDb* aufgetragen, die Senkrechten auf *B′b′* sind den beobachteten Haltezeiten proportional. Mit Hilfe dieser Krystallisationszeiten läfst sich weder die Lage des Punktes *D* genauer bestimmen, noch ein sicherer Anhalt dafür gewinnen, ob sich die Haltepunkte bei 1184° bis zum reinen Pt erstrecken, und ob nicht etwa zwischen 80 und 100 % Pt noch eine Reaktion vor sich geht. Die beobachteten Haltezeiten sind nämlich mit Ausnahme einer kleinen Differenz, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, gleich; dies wird, wie weiter unten dargelegt ist, durch Umhüllungen verursacht, welche öfters die Ursache derartiger Unregelmäfsigkeiten sind. Die Haltezeiten müfsten eigentlich bei dem Punkte *D* ein Maximum aufweisen und entweder beim reinen Platin, oder bei einer neuen Krystallart, deren Konzentration zwischen 80 % Pt und reinen Platin liegen müfste, Null werden.

Die Konzentration des Punktes *D*, des Endgliedes der Mischkrystallreihe, liefs sich auf thermischem und mikroskopischem Wege mit grofser Genauigkeit bestimmen: Die Abkühlungskurven von 10—45 % Pt zeigen gut ausgebildete Intervalle. Während das Ende des Intervalles noch bis zu 40 % Pt scharf zu erkennen ist, wird dies bei 45 % Pt schwieriger, weil hier offenbar fast die ganze Schmelze bei Beginn des Intervalles krystallisiert. Trotzdem weisen zwei Abkühlungskurven und zwei Erhitzungskurven für das Ende der Krystallisation nur eine Differenz von $\pm$ 15° auf. Es erschien wichtig, gerade dieses Intervall möglichst genau zu bestimmen, da mit seiner Hilfe später die Konzentration des Endgliedes der Misch-

krystallreihe (*D*) durch graphische Extrapolation bestimmt werden soll. Von 50 % an weisen die Abkühlungskurven mit steigendem Pt-Gehalt deutlich eine primäre Ausscheidung auf und haben bei 1184° einen Haltepunkt.

Mikroskopisch unterscheiden sich ebenfalls die angeschliffenen Reguli von 50 % und mehr Platin scharf von denen mit einem Platingehalt von 45 % und weniger. Will man diesen Unterschied erkennen, so darf man allerdings nicht Reguli benutzen, die verhältnismäfsig rasch abgekühlt sind (also etwa 1° pro Sekunde), sondern solche, die lange auf der Temperatur von 1184° gehalten sind. In den längere Zeit auf 1184° exponierten Regulis findet man bei mehr als 50 % Pt-Gehalt immer zwei Strukturelemente, ein Pt-reicheres und eines, welches dem Mischkrystall *D* entspricht. Die weniger als 50 % enthaltenden Reguli werden durch längeres Erhitzen auf 1184° völlig homogen. Man findet bei rasch gekühlten Schmelzen bereits bei 30 % Pt Einschlüsse, die heller und härter sind als ihre Umgebung (Fig. 4 Tafel III), während die weniger als 30 % Pt enthaltenden Legierungen völlig homogen erscheinen. Diese Einschlüsse sind als zarte, helle Linien von teilweise dendritischer Struktur, die in die braunen Krystalle fast genau zentral eingelagert sind, zu erkennen.

Zum Vergleich wurden die Reguli von 30—60 % Pt in gleicher Weise 6 Stunden auf 1150—1180° erhitzt. Die mikroskopische Beobachtung ergab dann folgendes: Die Einschlüsse waren bei den Regulis bis zu 45 % Pt fast völlig verschwunden, während sie bei einem Pt-Gehalt von 50 % und 60 % nur ihre Form verändert hatten, aber noch immer deutlich sichtbar waren. Fig. 5 (Tafel III) zeigt den Schliff mit 60 % Pt vor und Fig. 6 (Tafel III) denselben Schliff nach dem Erhitzen; die Einschlüsse, die auf Fig. 5 (Tafel III) eine deutlich dendritische Struktur zeigen, erscheinen jetzt als runde helle Kerne, die sich nur wenig von der Farbe des Krystalles abheben. Wegen dieses verschiedenen Verhaltens der Legierungen mit 45 % und weniger Pt-Gehalt und deren mit 50 und mehr Proz. Platin dürfte die Konzentration des Mischkrystalles *D*, die sich durch Extrapolation der Intervalle zu 48 % Pt ergibt, als richtig anzunehmen sein. Diese Konzentration entspricht ziemlich genau der Formel $PtAg_2$, die einen Gehalt von 47.5 % Pt erfordert. Trotz dieser Übereinstimmung läfst sich die Frage, ob wir in diesem Endglied der Mischkrystallreihe eine chemische Verbindung annehmen müssen, nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die Abkühlungskurven im Gebiete des Mischkrystalles zeigen zwischen *B* und *D* bei 1184° keine gut ausgeprägten Haltepunkte, sondern nur eine starke Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit.

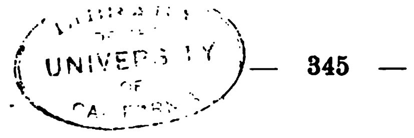
Die Kurve *AED*, welche das Ende der Krystallisation bezeichnet, darf nicht als Gleichgewichtskurve der Krystalle, die der betreffenden Schmelze von *AB* entsprechen, angesehen werden, da die ausgeschiedenen Krystalle nicht homogen sind, wie wir bei Besprechung der mikroskopischen Struktur gesehen haben. Die Gleichgewichtskurve würde wahrscheinlich den scharfen Knick bei *E* nicht zeigen und bei höherer Temperatur verlaufen.

Die Schliffe zeigen nach starken Anätzen mit $HNO_3$ um das homogene Strukturelement, das bei höheren Konzentrationen die platinreichen Einschlüsse enthält, eine dunkle Umrandung, deren Breite von der Konzentration des Ätzmittels und der Dauer der Einwirkung abhängt; auch bei Anwendung starker Vergröſserungen lieſs sie keine eutektische Struktur erkennen.

Die Schliffflächen wurden mit steigendem Palatingehalt von verdünnter (etwa 20 %iger) Salpetersäure schwerer angegriffen, ihre Einwirkung war bei 50 % Pt schon sehr gering; für höhere Konzentrationen wurde deshalb konzentrierte Salpetersäure als Ätzmittel gewählt. Auffällig war, daſs der Schliff mit 60 % Pt, der nach rascher Abkühlung leicht von konzentrierter $HNO_3$ angegriffen wurde, nach dem sechsstündigen Erhitzen auf 1180° viel widerstandsfähiger geworden war und selbst nach 20 Minuten langem Kochen mit dem Ätzmittel keinerlei Struktur zeigte. Es ist anzunehmen, daſs auch die Schliffe mit höherem Pt-Gehalt ein gleiches Verhalten zeigen würden, doch wurde dies nicht geprüft.

In der Härte der Legierungen von 10, 20 und 30 % Pt ist kaum ein Unterschied, auch dürften sie kaum härter sein als ihre Komponenten. Von 40 % Pt steigt die Härte langsam an und übertrifft bei 70 % Pt die des Kalkspats um ein geringes.

Als Ergebnis dieser Untersuchung dürfte zu betrachten sein, daſs Platin und Silber bis zu einem Pt-Gehalt von 48 % eine Reihe von Mischkrystallen bilden. Das Endglied der Mischkrystallreihe, dessen Zusammensetzung sehr nahe der Formel $PtAg_2$ entspricht, ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern zerfällt bei 1184° in die Schmelze von der Zusammensetzung B und Platin oder einem sehr platinreichen Krystall.






**Platin-Goldlegierungen.**

Bei Versuchen, ein geeignetes Münzmetall zu finden, zog HATCHET[1] auch Platin-Goldlegierungen in den Kreis seiner Untersuchungen. Eine solche Legierung mit etwa 5 % Pt hatte das Aussehen von angelaufenem Silber und war sehr dehnbar.

MATTHEY[2] machte die Beobachtung, dafs ein Gufsstück einer Platin-Goldlegierung nicht homogen war, sondern im Innern mehr Platin enthielt als am Rande. Die gleiche Erscheinung beobachtete er, wenn das Gufsstück auch noch Silber oder Kupfer oder beide als Verunreinigungen enthielt.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung der Schmelzpunkte von Platin-Goldlegierungen haben ERHARD und SCHERTEL[3] vorgenommen. Die Verfasser glaubten in den Platin-Goldlegierungen das geeignete Material gefunden zu haben, um in der Technik hohe Temperaturen mit ziemlicher Genauigkeit zu messen. Sie bestimmten, in einer nachher genauer zu beschreibenden Weise, die Schmelzpunkte der Legierungen, deren Platingehalt von 5 zu 5 % wuchs. Die Verbindungslinie der von ihnen gefundenen Schmelzpunkte ist eine gegen die Konzentrationsachse schwach konvexe Kurve,[4] die einer geraden Verbindungslinie des Gold- und Platinschmelzpunktes sehr nahekommt. Die Verfasser stellten die Schmelzen in einem sorgfältig geschützten Ofen mittels Knallgasgebläses her. Die Legierungen, deren Gewicht wenige Zehntelgramme betrug, lagen auf Kapellen, zu denen ein Luftthermometer aus Porzellan symmetrisch angeordnet war. Durch Regulieren des Druckes, unter dem das Gas einströmte, liefs sich eine sehr konstante Temperatur erreichen. Leider ist aus der Arbeit nicht zu ersehen, auf welche Weise die Verfasser das Zusammenschmelzen der Legierungen beobachteten. Ich vermute, dafs sie jedesmal die Kapellen mit Legierungen verschiedener Konzentration beschickten, dann die Temperatur längere Zeit konstant hielten und sie mit dem Luftthermometer bestimmten. Nach dem Abkühlen waren dann die Legierungen teils zusammengeschmolzen, teils hatten sie den Schmelzpunkt noch nicht erreicht. Es liefs sich so mit Hilfe einer gröfseren Versuchsreihe mit ziemlicher Genauigkeit der Schmelzpunkt für jede Legierung festlegen.

---

[1] *Phil. Trans.* **93** (1803), 43.
[2] *Proc. Roy. Soc. London* **47** (1890), 180; **51** (1892), 447.
[3] *Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. in Sachsen* **1879**, 17.
[4] LANDOLT, BÖRNSTEIN u. MEYERHOFFER, Physikalisch-chemische Tabellen.

Die Verfasser selbst glauben, dafs die von ihnen bestimmten Punkte auf $\pm 20^{0}$ genau sind. Zwei Daten mögen beweisen, dafs sie hierbei die Genauigkeit der Methode kaum überschätzt haben; sie fanden als Schmelzpunkt für Gold 1075° (1064°: Holborn und Day) und für Platin 1775° (1744°: Nernst und v. Wartenberg). Vorgreifend möchte ich bemerken, dafs die von den Verfassern gefundenen Schmelzpunkte der Platin-Goldlegierungen stets innerhalb des von mir beobachteten Schmelzintervalles liegen und in den meisten Fällen fast genau das Mittel desselben darstellen.

Tabelle 3.

| Pt-Gehalt in Gewichtsproz. | Temp. des Beginns der Krystallis. in ° | Temp. des Endes der Krystallis. in ° | Länge d. Intervalls in ° |
|---|---|---|---|
| 0 | 1064 | — | — |
| 10 | 1174 | 1079 | 95 |
| 20 | 1299 | 1109 | 190 |
| 30 | 1437 | 1177 | 260 |
| 40 | 1503 | 1203 | 300 |
| 50 | 1544 | 1253 | 291 |
| 60 | 1579 | 1285 | 294 |
| 70 | — | — | — |
| 80 | — | — | — |
| 90 | — | — | — |
| 100 | 1744 | — | — |

Die jetzt allgemein übliche Methode zum Eichen von Thermoelementen mit Hilfe des Goldschmelzpunktes besteht darin, dafs man zwischen die beiden Thermoelementdrähte einfach ein Stück Golddraht einlötet und bis zum Durchschmelzen desselben erhitzt. Die höchste am Galvanometer abgelesene Temperatur bezeichnet dann den Schmelzpunkt des Goldes. Voraussetzung für die Richtigkeit des Verfahrens ist, dafs der Goldschmelzpunkt durch die Bestandteile des Thermoelements keine Erniedrigung erleidet. Die stets übereinstimmenden Resultate, die auf diese Weise erhalten werden, beweisen die Richtigkeit der Voraussetzung.

In Übereinstimmung hiermit zeigt das Diagramm, dafs durch Platinzusatz der Goldschmelzpunkt stets erhöht wird, und dafs vom Gold bis zu einem Platingehalt von 60 % eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen existiert. Leider konnten die Untersuchungen wegen der zu hohen Schmelzpunkte nur bis zu diesem Pt-Gehalt durchgeführt werden, doch ist es nach dem Verlauf der Kurven

wahrscheinlich, dafs die Mischkrystallreihe bis zum reinen Platin reicht, wie auf dem Diagramm durch die punktierte Linie angedeutet ist. Die Abkühlungskurven, die für die Temperaturen zwischen 1600° und 700° aufgenommen wurden, und die mikroskopische Struktur der Reguli beweisen die Existenz dieser Mischkrystalle. Die Abkühlungskurven zeigen deutlich ausgebildete

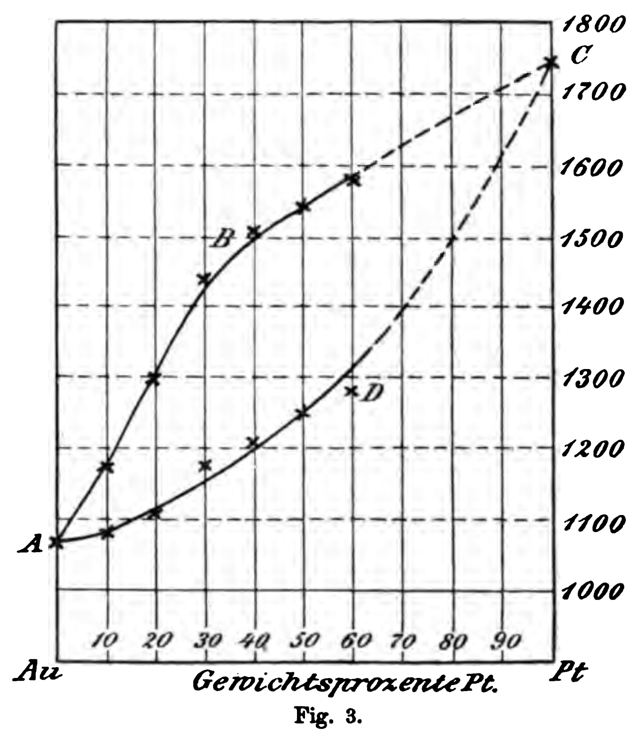



Fig. 3.

Krystallisationsintervalle, aus deren Form zu entnehmen ist, dafs sich die Hauptmenge des Krystallisierenden zu Beginn der Krystallisation abscheidet, denn hier findet eine starke Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit statt; diese erreicht in der Mitte des Intervalles ungefähr wieder den Wert, den sie vor Beginn der Krystallisation hatte, ein Zeichen dafür, dafs hier die Ausscheidung von Krystallen eine minimale ist. Das Ende des Intervalles endlich zeigt wieder eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit, die etwas geringer ist als zu Anfang, hier mufs man also wieder eine vermehrte Abscheidung von Krystallen annehmen, die aber immerhin geringer ist als zu Beginn der Krystallisation.

Auf dem Diagramm ist der Beginn der Krystallisation durch

die Kurve *ABC* beschrieben, während *ADC* die Temperaturen des Endes der Krystallisation verbindet. Gleichzeitig stellt *ADC* die Gleichgewichtskurve für die Krystalle dar, die mit einer Schmelze (*ABC*) von bestimmter Konzentration im Gleichgewicht sind, allerdings nicht ganz genau, sondern nur annähernd, denn wie aus den Strukturen hervorgeht, stellt sich unter den Abkühlungsbedingungen, bei denen gearbeitet wurde, das Gleichgewicht nicht völlig her, sondern die ausgeschiedenen Krystalle sind in der Mitte platinreicher als am Rande. Dies zeigt sich bei der Beobachtung mit starken Vergröfserungen daran, dafs die Kerne der Krystalle im Relief stehen und etwas heller erscheinen als der Rand. Dieser Kern zeigt aber nicht wie bei Pt-Ag scharfe Umgrenzungen, sondern einen ganz allmählichen Übergang zum Rande. Wegen der geringen Kontraste gelang es mir leider nicht, eine brauchbare Photographie dieser Inhomogenität herzustellen. Figg. 1 und 2 (Tafel IV) zeigen vielmehr nur die Konturen der Krystalle, die sich für alle Konzentrationen sehr ähneln, jedoch in ihrer Gröfse ziemlich verschieden sind. Erhitzt man die Reguli längere Zeit auf die durch die Kurve *ADC* gegebene Temperatur, so erscheinen sie nachher völlig homogen. Die Schliffe mit 30 und 50 % Pt zeigten nach dreistündigem Erhitzen auf die angegebene Temperatur auch bei Anwendung von 600facher Vergröfserung keinerlei Inhomogenität mehr, sondern die einzelnen Krystalle waren nur durch Grenzlinien voneinander getrennt.

In der Härte steht die Legierung mit 10 % Pt dem Golde noch ziemlich nahe, bei 20 und 30 % Pt ist die Härte etwa der des Platins gleich und übertrifft diese bei höherem Platingehalt; bei 50 % Pt haben die Legierungen etwa die Härte des Kalkspats.

Die Farbe des Goldes verschwindet auf Platinzusatz ziemlich rasch, schon die Legierung mit 10 % Pt ist viel heller als Gold, und bei 30 % ist nur noch ein schwacher hellgelber Schein zu erkennen. Die Legierungen mit 40 und mehr Prozent Platin haben völlig die Farbe des Platins.

Eine Lösung von KCN, die als Ätzmittel verwandt wurde, griff bei geringem Platingehalt bereits in der Kälte sehr stark an; mit steigendem Pt-Gehalt werden die Legierungen widerstandsfähiger. Den Schliff mit 60 % Pt mufste ich schon längere Zeit mit dem Ätzmittel kochen, um eine Struktur herauszuätzen. Auch gegen Königswasser sind die Legierungen in der Kälte sehr beständig.

Platin bildet mit Gold bis zu einem Pt-Gehalt von 60 % sicher,

höchstwahrscheinlich aber für alle Konzentrationen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen.

### Platin-Zinnlegierungen.

DEVILLE[1] isolierte aus einer zinnreichen Platin-Zinnlegierung durch Behandeln mit Salzsäure Krystalle, die entweder Würfel oder Rhomboeder von sehr nahe 90° Kantenwinkel waren. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $Pt_2Sn_3$.

Beim Zusammenschmelzen von 1 Teil $SnO_2$ und 4 Teilen $Na_2CO_3$ im Platintiegel fanden LÉVY und BOURGEOIS[2] nach dem Erkalten die Schmelze mit hexagonalen, stark glänzenden Lamellen bedeckt, deren Aussehen an Musivgold erinnerte. Die Krystalle liefsen sich durch Behandeln mit verdünnter $HNO_3$ leicht von der übrigen Schmelze befreien; sie selbst waren auch gegen kochende konzentrierte Säuren sehr beständig. Die Analyse ergab 57.94 % Sn, 22.48 % Pt und 19.58 % O. Diese Krystalle wurden im Wasserstoffstrom reduziert und mit kochender Salzsäure behandelt; der Rückstand bestand aus grauschwarzen Krystallen von der Zusammensetzung $Pt_4Sn_3$.

SCHÜTZENBERGER[3] fand, dafs Platinschwamm mit der 4—5fachen Menge Zinn bei etwa 400° zu einer Legierung zusammenschmilzt. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure konnte er grauschwarze, graphitartige Blättchen isolieren, die neben Pt und Sn noch $O_2$, $Cl_2$ und $H_2$ enthielten. Nach der Reduktion im Wasserstoffstrom erhielt er eine der Formel $Pt_2Sn_3$ entsprechende Legierung.

Eine ähnliche Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff beobachtete DEBRAY[4] bei Legierungen, die er durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Platin mit der 20—50fachen Menge von Zinn gewonnen hatte, bei dem Versuche, das überschüssige Zinn mit Salzsäure herauszulösen. Hierbei bedeckte sich die Legierung mit glänzenden Blättchen, die sich leicht ablösen liefsen. War die 50fache Menge Zinn angewandt worden, so entsprach die Zusammensetzung dieser Krystalle der Formel $PtSn_4$. Diese Blättchen verwandelten sich in eine graphitartige Masse, die neben Platin und Zinn auch Sauerstoff und Wasser enthielt, wenn sie längere Zeit

[1] *Ann. chim. phys.* [3] 56 (1859), 385.
[2] *Compt. rend.* 94 (1882), 1365.
[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] 29 (1884), 304; *Compt. rend.* 98 (1884), 985.
[4] *Compt. rend.* 104 (1887), 1470. 1557.

Tabelle 4.

| Gewichsproz. Platin | Atomprozente Platin | Temp. d. prim. Krystallisation | Temp. des 1. Haltepunktes in ° | Zeitdauer des 1. Haltepunktes in Sek. | Temp. des 2. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. 2. Haltepunktes in Sek. | Temp. des 3. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. 3. Haltepunktes in Sek. | Temp. des 4. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. 4. Haltepunktes in Sek. | Temp. des 5. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. 5. Haltepunktes in Sek. | Temp. des 6. Haltepunktes in ° | Zeitdauer d. 6. Haltepunktes in Sek. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 232 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5.0 | 3.1 | 501 | 232 | 240 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10.0 | 6.4 | 555 | 232 | 210 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 20.0 | 13.2 | 692 | 233 | 180 | 539 | 20 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 30.0 | 20.7 | 796 | 232 | 120 | 539 | 40 | 728 | 10 | — | — | — | — | — | — |
| 35.0 | 25.7 | 852 | 232 | 45 | 534 | 60 | 733 | 10 | — | — | — | — | — | — |
| 40.0 | 28.9 | 940 | — | — | 539 | 60 | 740 | 20 | 847 | 30 | — | — | — | — |
| 45.0 | 33.3 | 1040 | — | — | 535 | 35 | 739 | 20 | 842 | 40 | — | — | — | — |
| 50.0 | 37.9 | 1120 | — | — | — | — | 743 | 25 | 850 | 60 | — | — | — | — |
| 55.0 | 42.7 | 1205 | — | — | — | — | 743 | 10 | 855 | 50 | — | — | — | — |
| 60.0 | 48.0 | 1266 | — | — | — | — | — | — | 825 | 15 | — | — | — | — |
| 62.5 | 50.4 | 1281 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 65.0 | 53.2 | 1251 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1080 | 30 | — | — |
| 70.0 | 58.8 | 1146 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1079 | 70 | — | — |
| 75.0 | 64.5 | 1133 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1079 | 75 | — | — |
| 80.0 | 70.9 | 1362 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1083 | 30 | — | — |
| 82.5 | 74.2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1364 | 90 |
| 85.0 | 77.5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1362 | 90 |
| 90.0 | 84.8 | 1510 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1367 | 25 |
| 100 | 100 | 1744 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

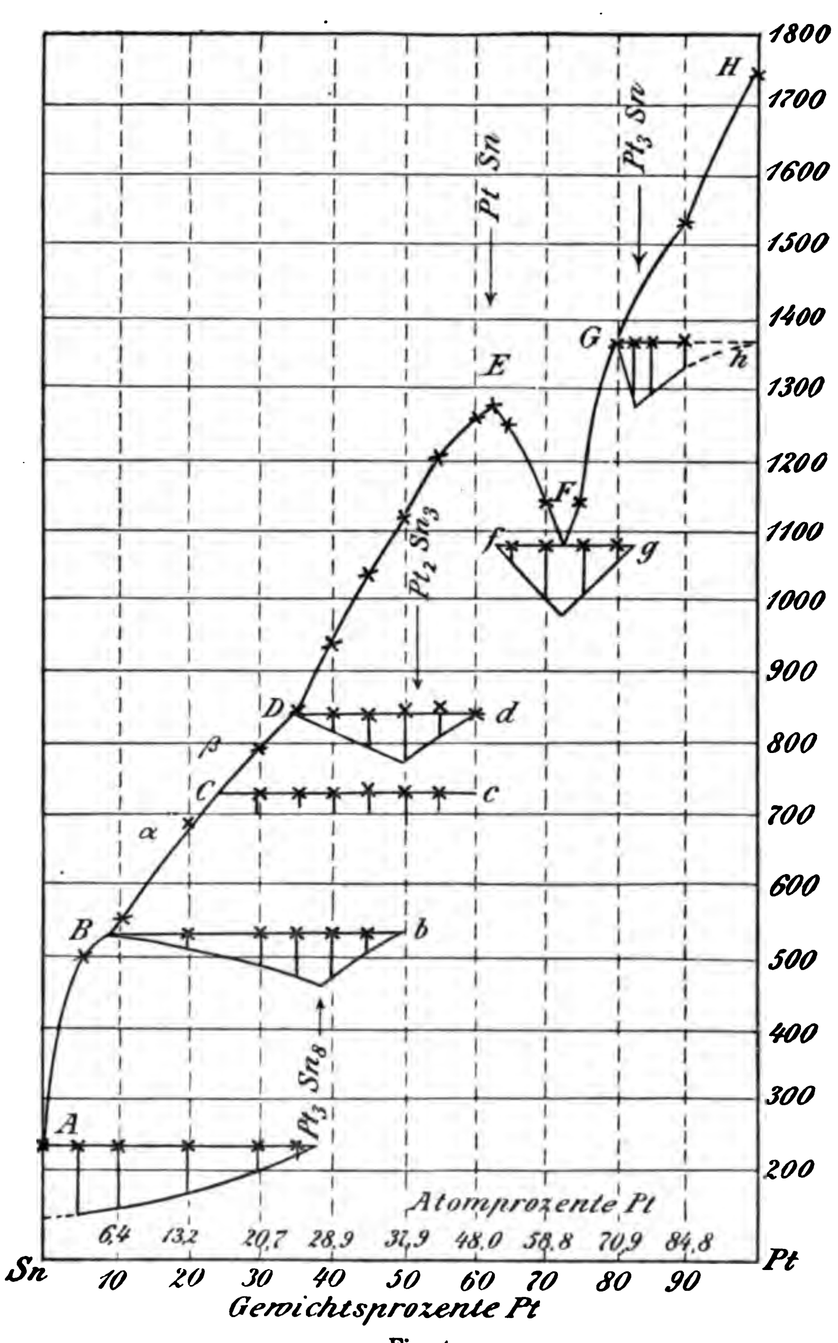

1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
H
G
h
E
F
f
g
D
d
C
c
B
b
A
α
β
Pt Sn
Pt3 Sn
Pt2 Sn3
Pt3 Sn8
Atomprozente Pt
6,4 13,2 20,7 28,9 37,9 48,0 58,8 70,9 84,8
Sn
10 20 30 40 50 60 70 80 90
Pt
Gewichtsprozente Pt

Fig. 4.

mit der Säure in Berührung blieben oder mit derselben gekocht wurden.

Von älteren Arbeiten seien noch die Mitteilungen von CLARKE[1] und MURRAY[2] erwähnt. Beide Forscher fanden, daſs sich Platinfolie und Stanniol mit explosionsartiger Heftigkeit vereinigen, wenn man sie zusammenwickelt und vor dem Lötrohr erhitzt.

Schlieſslich findet sich in GMELIN-KRAUTS Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Auflage, III, 1197, eine Mitteilung von GEHLEN ohne Literaturangabe, wonach 1 Teil Platinschwamm sich mit 2 Teilen Zinnfeile beim Erhitzen unter heftigem Erglühen vereinigt und eine weiſse, spröde Legierung von blättrigem Gefüge liefert.

Die Abkühlungskurven, auf Grund deren das Diagramm entworfen wurde, wurden für das Temperaturintervall von 1600—100° aufgenommen. Die Kurve *ABCDEFGH*, welche die Temperaturen primärer Ausscheidung verbindet, zerfällt in die Äste *AB*, *BC*, *CD*, *DE*, *EF*, *FG* und *GH*. Für jeden dieser Äste ist das Auftreten einer neuen Krystallart charakteristisch.

Kühlt man eine platinreiche Schmelze ab, so krystallisiert primär Platin aus derselben aus, und die Konzentration der Schmelze ändert sich in der Weise, wie es die Kurve *HG* beschreibt. Im Punkte *G* findet eine Reaktion zwischen der Schmelze von der Zusammensetzung *G* und den ausgeschiedenen Pt-Krystallen statt; aus beiden bildet sich eine Verbindung, der die Formel $Pt_3Sn$ zukommen dürfte. Die Haltepunkte, die auf den Abkühlungskurven der Krystallisation dieser Verbindung entsprechen, sind in dem Diagramme durch die Horizontale *Gh* dargestellt, auf der die zugehörigen Haltezeiten durch Senkrechten aufgetragen sind. Die Formel der Verbindung wurde auf Grund folgender thermischer und mikroskopischer Erscheinungen bestimmt. Durch Interpolation der Haltezeiten ergibt sich ein Maximum derselben bei 83.5 % Pt, und die Extrapolation der eutektischen Haltezeiten auf *fFg* ergibt, daſs diese bei 83 % Pt Null werden. Der Schliff mit 82.5 % Pt weist gegen den mit 80 % Pt (Fig. 1, Tafel V), eine Zunahme der primären Krystalle auf, läſst aber noch mit Sicherheit das gleiche körnige Eutektikum erkennen, das freilich nur noch in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Bei dem Schliff mit 85 % Pt liegen die primären Krystalle

[1] *Ann. Phil.* 14 (1819), 229. 470.

[2] *Edinb. Phil. J.* 4 (1821), 202.

von Pt, die fast das gleiche Aussehen haben wie die Verbindung $Pt_3Sn$ (Fig. 1, Tafel V), in eine andere Krystallart eingebettet, die keine eutektische Struktur mehr zeigt, sondern homogen erscheint. Die Formel $Pt_3Sn$ dürfte durch diese Übereinstimmung der thermischen Analyse und der mikroskopischen Struktur als sicher anzusehen sein. Umhüllungen, die sonst bei der Reaktion zwischen Krystall und Schmelze öfters auftreten, wurden hier nicht beobachtet.

Der Ast *GF* bezeichnet die Temperaturen, bei denen sich die Verbindung $Pt_3Sn$ primär ausscheidet, während die Konzentration der Schmelze sich in der durch *GF* dargestellten Weise ändert. Im Punkte *F* krystallisiert die Schmelze dieser Zusammensetzung eutektisch. Das feinkörnige Eutektikum, dessen Struktur Fig. 2 (Tafel V) ziemlich gut erkennen läfst, besteht aus einem Konglomerat feiner Krystalle der Verbindungen $Pt_3Sn$ und PtSn. Zwischen den Konzentrationen *F* und *E* lassen die Schliffe neben dem gleichen Eeutektikum wie früher deutlich eine andere primäre Krystallart erkennen (Fig. 2, Tafel V), die bis zu einem Pt-Gehalt von 62.5 % rasch zunimmt, und die bei dieser Konzentration für sich allein die ganze Fläche des Schliffes erfüllt (Fig. 3, Tafel V). Die Krystalle sind hier gröfser als vorher, wo sie noch vom Eutektikum umgeben waren; auch erscheinen sie mit zahlreichen Ätznäpfchen bebedeckt, dies ist dadurch verursacht, dafs der Schliff stark überätzt werden mufste, um die Grenzlinien zwischen den einzelnen Krystallen sichtbar zu machen. Die Legierung mit 62.5 % Pt hat einen scharfen einheitlichen Schmelzpunkt, und sie zeigt auf ihrer angeätzten Schlifffläche nur eine in sich völlig homogene Krystallart. Durch Extrapolation der eutektischen Haltezeiten bei *fFg* ergibt sich, dafs dieselben bei 62.0 % Pt Null werden; bei 61.7 % Pt wird die Haltezeit, die der Reaktion entspricht, welche sich bei 846° zwischen der Schmelze *D* und unserer Verbindung abspielt, Null, wie sich aus der Extrapolation der Krystallisationszeiten ergibt. Der Formel PtSn, die einen Pt-Gehalt von 62.0 % erfordert, wird durch diese thermischen und mikroskopischen Beobachtungen in befriedigender Weise genügt.

Auf dem Kurvenstück *ED* scheiden sich die Krystalle von PtSn primär aus den Schmelzen aus. Bei einer Temperatur von 846° reagieren die ausgeschiedenen Krystalle mit der Schmelze von der Zusammensetzung *D* und bilden eine neue Verbindung. Die Haltepunkte, die auf den Abkühlungskurven bei der Krystallisation dieser Verbindung beobachtet wurden, sind auf der Horizontalen *Dd*

aufgetragen, während die Senkrechten den Haltezeiten proportional sind. Verbindet man die Endpunkte dieser Vertikalen, so ergibt sich das Maximum der Krystallisationszeit bei 50.0 % Pt. Bei 49.0 % Pt wird die Zeitdauer der Krystallisation in *Bb* Null, wie sich durch Extrapolation der Haltezeiten ergibt. Der Schliff mit 50 % Pt ist fast ausschliefslich von einer Krystallart erfüllt, die eigentümliche dunkle Einschlüsse aufweist. Bei höherem Pt-Gehalt als 50 % tritt aufser dieser Krystallart eine andere auf, die sich von der ersteren, die bei weniger als 50 % Pt auftritt, deutlich unterscheidet. Die Legierung mit 50 % Pt mufs also sehr nahe bei der reinen Verbindung liegen. Dieser wurde die Formel $Pt_2Sn_3$ zugeschrieben, die bereits von Deville und Schützenberger (l. c.) für eine Platin-Zinnverbindung aufgestellt worden ist. Diese Formel erfordert freilich einen Pt-Gehalt von 52.1 %, während nach den Ergebnissen der thermischen Analyse die Verbindung bei 50 % Pt liegen müfste. Diese Abweichung ist dadurch zu erklären, dafs sich bei der Reaktion zwischen Krystall und Schmelze Umhüllungen bilden, die die Reaktion nicht bis zu Ende verlaufen lassen. Die mikroskopische Untersuchung liefs diese Umhüllungen deutlich erkennen.

Die Schliffe für die Konzentrationen zwischen 62.5 % und 50 % Pt zeigen ein von der Regel abweichendes Aussehen. In einer dunkelgrauen, homogenen Grundmasse, die aus ziemlich regelmäfsig begrenzten Krystallen besteht, liegen hellere, unregelmäfsig begrenzte Krystallite mit abgerundeten Ecken, die fast immer dunkle Einschlüsse enthalten (vgl. Fig. 4, Tafel V). Betrachtet man nur einen einzelnen Schliff dieser Reihe, so ist man geneigt, die helleren Krystalle mit den Einschlüssen als primär und die etwas dunkleren Krystalle als sekundär anzusprechen. Dies ist eine Täuschung, wie die Beobachtung der ganzen Reihe von Schliffen zeigt: In der Nähe von *d* sind die helleren Krystalle nur in sehr geringer Menge vorhanden, sie vermehren sich rasch, wenn man sich der Konzentration von 50 % Pt nähert, wo sie fast ausschliefslich vorhanden sind. Die Menge der dunkleren Krystallart nimmt natürlich in dem Mafse ab, wie die der helleren wächst. Die dunkeln Krystalle stimmen in ihrem Aussehen und in ihrem Verhalten gegen $HNO_3$ genau mit der Verbindung PtSn überein. Hieraus geht deutlich hervor, dafs in der Tat die dunkeln Krystalle das primäre, die helleren Krystalle dagegen das sekundäre Strukturelement sind. Die hellen sekundären Krystalle mit ihren dunkeln Einschlüssen mufs man sich

wohl folgenderweise entstanden denken: Nachdem sich die Verbindung PtSn mit der ihr adhärierenden Schmelze auf 846° abgekühlt hat, reagiert ein Teil der Krystalle mit der Schmelze $D$ unter Bildung der Verbindung $Pt_2Sn_3$, wobei aber die Reaktion nicht vollständig verläuft, sondern ein Teil der Schmelze $D$ wird von der neu gebildeten Verbindung $Pt_2Sn_3$ eingeschlossen und krystallisiert erst bei tieferen Temperaturen. Diese zinnreichen Reste bilden die schwarzen Einschlüsse.

Bei 50 % Pt besteht, wie erwähnt, der Regulus fast nur aus den hellen Krystallen mit etwas weniger von den dunkeln Einschlüssen. Bei sinkendem Pt-Gehalt treten die langen Nadeln von $Pt_3Sn_8$ auf.

Bei einer Temperatur von 738° wurde eine weitere Reihe von Haltepunkten beobachtet, die auf der Horizontalen $Cc$ aufgetragen sind, die Senkrechten sind den beobachteten Haltezeiten proportional. Da das Maximum derselben genau bei der Konzentration der Verbindung $Pt_2Sn_3$ liegt, da ferner beobachtet wurde, dafs zwischen 40 und 60 % Pt die Schmelzröhren beim Abkühlen zwischen 800 und 700° stets zersprangen, so wurde hier eine polymorphe Umwandlung der Verbindung $Pt_2Sn_3$ angenommen. Diese Verbindung existiert demnach in zwei allotropen Modifikationen, deren eine, die $\beta$-Modifikation, zwischen 846 und 738°, die andere, die $\alpha$-Form, unterhalb 738° durchaus stabil ist.

Die $\alpha$-Modifikation von $Pt_2Sn_3$ reagiert bei 537° mit der Schmelze von der Zusammensetzung $B$ unter Bildung einer neuen Verbindung, der wahrscheinlich die Formel $Pt_3Sn_8$ zukommen dürfte. Das Maximum der Krystallisationszeit liegt bei 38 % Pt, und bei der gleichen Konzentration wird die Krystallisation bei 232° Null, wie sich aus der Extrapolation der Haltezeiten ergibt. Die Verbindung $Pt_3Sn_8$ krystallisiert in schönen, langen Nadeln (Fig. 5, Tafel V), die allerdings beim Schleifen öfters ausspringen und dem Schliff ein unscheinbares Aussehen geben; auch waren dieselben nicht bei allen Schmelzen gleich gut ausgebildet. Bei der Legierung mit 35 % Pt nehmen diese Nadeln fast die ganze Fläche des Schliffes ein und sind nur durch wenig Sekundäres voneinander getrennt.

Auf der Kurve $BA$ scheidet sich die Verbindung $Pt_3Sn_8$ primär aus. Auf Fig. 6 (Tafel V) sind die langen Spiefse der Verbindung $Pt_3Sn_8$ deutlich als Primäres zu erkennen. Das sekundär gebildete Strukturelement zeigt durchaus kein eutektisches Gefüge, auch bei Anwendung starker Vergröfserung ist ein solches nicht zu erkennen, es erscheint vielmehr vollkommen homogen. Hiermit stehen die

Ergebnisse der thermischen Analyse in vollkommenster Übereinstimmung, denn auf Zusatz von Platin zum Zinn wurde keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet, sondern da, wo man Krystallisation des Eutektikums hätte ewarten sollen, wurde stets genau der Schmelzpunkt des reinen Zinns wiedergefunden. Man mufs in diesem Falle annehmen, dafs das Eutektikum so nahe am reinen Zinn liegt, dafs es mit den Hilfsmitteln, die mir zu Gebote standen, nicht von demselben zu unterscheiden war. Die Existenz einer Reihe von Mischkrystallen in unmittelbarer Nähe vom Zinn ist nach den mikroskopischen und thermischen Beobachtungen als sehr unwahrscheinlich anzusehen.

Beim Zusammenschmelzen von Platin und Zinn wurde bei Konzentrationen zwischen 40 und 70 % Pt das Freiwerden einer beträchtlichen Wärmemenge beobachtet. Bis zu einer Temperatur von 700—800° war das Platin mit dem Rührer noch deutlich in dem geschmolzenen Zinn zu fühlen, in dem Momente, wo dasselbe verschwand, stieg die Temperatur plötzlich bis über 1200°. Ob dieses Auftreten von Reaktionswärme auch bei anderen Konzentrationen als den obengenannten erfolgte, kann ich nicht angeben, da bei den niederen Konzentrationen das Platin stückweise in das geschmolzene Zinn eingetragen wurde, und zur Erreichung homogener Reguli auch bei höheren Konzentrationen wieder zu diesem Mittel gegriffen werde mufste.

Die Bruchflächen der Legierungen zeigen bis zu 20 % Pt eine grobkrystallinische Struktur und haben die Farbe des Zinns. Der bei 30 % Pt hellgraue Bruch zeigt ein etwas feineres Korn als die vorigen. Zwischen 40 und 55 % Platin werden die Bruchflächen noch feiner krystallinisch, während ihr Farbton gegen früher etwas dunkler wird. Bei steigendem Platingehalt nimmt der Glanz der Bruchflächen bis 62.5 % Pt zu, während Farbe und Korngröfse sich nicht ändern; bei noch höherem Platingehalt vermindert sich der Glanz langsam, und die Farbe nimmt einen etwas dunkleren Ton an.

In der Härte unterscheiden sich die Legierungen bis zu einem Pt-Gehalt von 30 % kaum von ihren Komponenten, doch scheint dieselbe mit steigendem Platingehalt etwas zu wachsen. Von 30 bis 60 % Pt steigt die Härte ziemlich rasch an, derart, dafs sie bei 40 % ungefähr der des Kalkspats gleich ist, und bei 60 % die des Flufsspats übertrifft. Ohne dafs sich bei den Zwischengliedern Härteunterschiede mit Sicherheit feststellen liefsen, erreicht nun

die Legierung mit 80 % Pt ein Maximum, sie übertrifft den Apatit wohl noch um ein geringes, auch die Legierung mit 90 % Pt scheint noch die gleiche Härte zu haben.

Um zum Anschleifen gröſsere ebene Flächen zu erhalten, wurden die Reguli durch den Druck eines Schraubstockes auseinandergesprengt, sie zeigten hierbei auffallend verschiedene Widerstandsfähigkeit. Bei niederen Pt-Konzentrationen erfolgte das Zerspringen erst, nachdem die Reguli durch den Druck ziemlich starke Formveränderungen erlitten hatten. Von 40 % Pt an erfolgte die Sprengung ohne vorhergehende Deformation. Die Widerstandsfähigkeit der Legierung mit 60 % und besonders derjenigen mit 62.5 % Pt ist geringer als die der vorhergehenden: bis 70 % Pt steigt dieselbe dann sehr rasch an, sinkt bei 75 und 80 % Pt wieder etwas, um bei 90 % Pt eine auſserordentliche Gröſse zu erreichen.

Verdünnte Mineralsäuren greifen die Platin-Zinnlegierungen bis zu 30 % Pt leicht an, die Widerstandsfähigkeit ist bei 35 % schon gröſser, und bei 40 % ist die Einwirkung der konzentrierten Säuren bereits eine sehr langsame. Bis zu 80 % Pt greift Königswasser leicht an, allerdings mit steigendem Platingehalt etwas langsamer. Um bei dem Regulus mit 85 % Pt eine Ätzung zu erzielen, muſste derselbe bei Zimmertemperatur schon 15—20 Minuten der Einwirkung von Königswasser unterworfen werden. Auf dem Schliff mit 90 % Pt eine deutliche Struktur herauszuätzen, ist mir überhaupt nicht gelungen; nach etwa einstündigem Kochen mit Königswasser zeigte er nur eine gröſsere Anzahl von Ätznäpfchen, auch elektrolytisch aus Salzsäure dargestelltes Chlor, wobei der Schliff als Anode diente, griff nur langsam an.

Platin und Zinn bilden miteinander vier Verbindungen, für die die Formeln $Pt_3Sn$ und $PtSn$ mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Die Formeln $Pt_2Sn_3$ und $Pt_3Sn_8$ sind nicht als vollkommen sicher anzusehen, da die Zusammensetzung der Verbindungen wegen der Umhüllungen, die sich bei der Reaktion zwischen Krystall und Schmelze bilden, nicht mit der Genauigkeit bestimmt werden konnte, wie dies sonst mit Hilfe der thermischen Analyse möglich ist.

Auſserdem wurde noch eine Reihe von Haltepunkten bei 738° beobachtet, die wegen des Zusammenfallens ihres Maximums mit dem der Verbindung $Pt_2Sn_3$ und wegen der zwischen 700° und 800° beim Abkühlen auftretenden Dilatation als eine polymorphe

Umwandlung der Verbindung $Pt_2Sn_3$ gedeutet wurden, die demnach in zwei Modifikationen vorkommt.

### Platin-Bleilegierungen.

Durch ihren niedrigen Schmelzpunkt lenken Platin-Bleilegierungen öfters die Aufmerksamkeit des Experimentators auf sich, wenn Platingefäfse durch schmelzendes Blei durchlöchert werden.

Bei geringem Platingehalt sind die Legierungen gegen den Einflufs der Luft wenig widerstandsfähig; so fand St. Claire Deville,[1] dafs eine Platin-Bleilegierung unbestimmter Zusammensetzung nach mehrjährigem Aufbewahren an der Luft völlig zu kohlensaurem Blei und Platin zerfallen war.

Die Verbindung PbPt wurde zuerst von Bauer[2] dargestellt und isoliert. Er schmolz Platin und Blei in atomaren Verhältnissen zusammen und setzte den gepulverten Regulus der Einwirkung von Kohlensäure, Luft und Essigsäuredämpfen aus; das gebildete Bleiweifs wurde mit Essigsäure weggewaschen und der Prozefs so lange wiederholt, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Vom überschüssigen Platin trennte er die Verbindung durch Schlämmen. Sie besteht aus stahlgrauen, glänzenden Krystallen von der Dichte 15.77. Auch beim Zusammenschmelzen von Platin mit einem geringen Überschufs von Blei unter einer Boraxdecke[3] bildete sich dieselbe Verbindung unter Feuererscheinung; sie hatte einen rötlich krystallinischen Bruch und zeigte jetzt eine Dichte von 15.74. Bei Zusatz von einem weiteren Mol. Blei änderte sich das Aussehen der Legierung wenig, während sie bei gröfserem Überschufs von Platin weifs krystallinisch erschien.

Verschiedene Untersuchungen von Heycock und Neville[4] ergaben, dafs Platin sich in Zinn, Wismut, Cadmium und Blei als Lösungsmitteln einatomig löst.

Mylius und Fromm[5] stellten Platin-Bleilegierungen von hohem Bleigehalt dadurch her, dafs sie Bleiplatten in verdünnte Platinchloridlösung tauchten. Die Legierungen bildeten sich auf den Platten als krystallinischer Niederschlag.

---

[1] *Compt. rend.* **64** (1867), 1098.
[2] *J. B.* **1870**, 380.
[3] *J. B.* **1871**, 316.
[4] *Proc. Chem. Soc.* **6** (1890), 158; *Chem. News* **62** (1890), 280; *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.
[5] *J. B.* **1894**, 232.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Platin in Blei ist bei 492° nach Messungen von Roberts-Austen[1] ziemlich bedeutend, aber doch nur etwa halb so groſs wie die von Gold in Blei. Der Wert für die Diffussionskonstante beträgt 1.69 bei 490°.

In der folgenden Tabelle und dem Diagramm sind die Resultate, die ich auf Grund thermischer Analyse gewonnen habe, zusammengestellt. Die Abkühlungskurven wurden von 1550—200° aufgenommen.

Das Diagramm läſst sich am bequemsten übersehen, wenn wir seine Betrachtung von der Pt-reichen Seite beginnen: Auf dem Aste *FE* scheidet sich aus den Schmelzen primär wahrscheinlich Platin aus bis zu dem Punkte *E*. Möglicherweise existiert auch in unmittelbarer Nähe von Pt eine Reihe sehr Pt-reicher Mischkrystalle. Bei *E* reagieren die primär ausgeschiedenen Krystalle mit der Schmelze von der Zusammensetzung *E* unter Bildung einer Verbindung, deren genaue Zusammensetzung auf thermischem Wege nicht ermittelt werden konnte. Die auf der Horizontalen *E′f′* aufgetragenen Senkrechten entsprechen den Haltezeiten bei der Krystallisation der Verbindungen, sie lassen durch ihre Unregelmäſsigkeit vermuten, daſs die Reaktion nicht bis zu Ende verläuft, sondern sich sogenannte Umhüllungen bilden, die dadurch entstehen, daſs die an den Grenzflächen der ausgeschiedenen Pt-Krystalle durch Reaktion mit der Schmelze gebildete Verbindung die weitere Difusion der Schmelze in die Krystalle verhindert. Die mikroskopische Betrachtung lieſs jedoch hier solche Umhüllungen nicht mit Sicherheit erkennen (Fig. 3 und 4, Tafel IV). Ein Vergleich von Fig. 3 und 4 (Tafel IV) zeigt, daſs sich bei steigendem Pt-Gehalt eine Krystallart rasch auf Kosten der anderen vermehrt und bei 85 % Platin fast ausschlieſslich vorhanden ist (Fig. 3, Tafel IV). Wenn wir ferner sehen, daſs sich durch Extrapolation der Haltezeiten der nächsten Verbindung (*D′d′*) ergibt, daſs die Zeiten bei 90 % Platin Null werden, so dürfen wir hieraus nicht schlieſsen, daſs unsere Verbindung etwa 90 % Platin enthalten müsse, denn diese Erscheinungen würden auch durch die Existenz einer an Pt sehr reichen Reihe von Mischkrystallen erklärt werden. Die Konzentration dieser Verbindung läſst sich auf thermischem Wege nicht bestimmen.

Das Stück *ED* der Kurve des Beginnes der Krystallisation ist nur gestrichelt gezeichnet, weil ein Haltepunkt, der demselben ent-

[1] *J. B.* 1896, 23; *Engineering* 63 (1897), 253.

Tabelle 5.

| Gehalt an Pt in | | Temp. d. primären Krystallis. | 1. Haltepunkt | | 2. Haltepunkt | | | | 3. Haltepunkt | | | | Eutektische Krystallisation | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Zeitdauer in Sek. | | | | Zeitdauer in Sek. | | | | |
| Gew.-% | Atom-% | in ° | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. | Temp. in ° | $\Delta T$ | $\frac{dT}{dZ}$ | $\Delta T \frac{dT}{dZ}$ | Temp. in ° | $\Delta T$ | $\frac{dT}{dZ}$ | $\Delta T \frac{dT}{dZ}$ | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
| 0 | 0 | 327 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2.5 | 2.7 | 302 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 290 | 90 |
| 5.0 | 5.3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 289 | 200 |
| 10.0 | 10.6 | 340 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 293 | 140 |
| 20.0 | 21.0 | 587 | 360 | 60 | — | — | — | — | — | — | — | — | 290 | 70 |
| 30.0 | 31.3 | 656 | 359 | 50 | — | — | — | — | — | — | — | — | 292 | 40 |
| 40.0 | 41.4 | 748 | 360 | 80 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 45.0 | 46.5 | 792 | 360 | 30 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 47.5 | 49.0 | — | — | — | 797 | 130 | 0.7 | 91 | — | — | — | — | — | — |
| 50.0 | 51.5 | — | — | — | 793 | 175 | 0.8 | 140 | — | — | — | — | — | — |
| 55.0 | 56.5 | — | — | — | 787 | 135 | 0.7 | 95 | — | — | — | — | — | — |
| 60.0 | 61.4 | 987 | — | — | 785 | 100 | 0.8 | 80 | 883 | 30 | 0.8 | 24 | — | — |
| 70.0 | 71.2 | 1192 | — | — | 785 | 80 | 0.7 | 56 | 908 | 50 | 0.8 | 40 | — | — |
| 80.0 | 80.9 | 1405 | — | — | 784 | 40 | 0.8 | 32 | 914 | 40 | 1.0 | 40 | — | — |
| 85.0 | 85.8 | 1519 | — | — | 780 | 25 | 0.6 | 15 | 918 | 45 | 1.0 | 45 | — | — |
| 100 | 100 | 1744 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

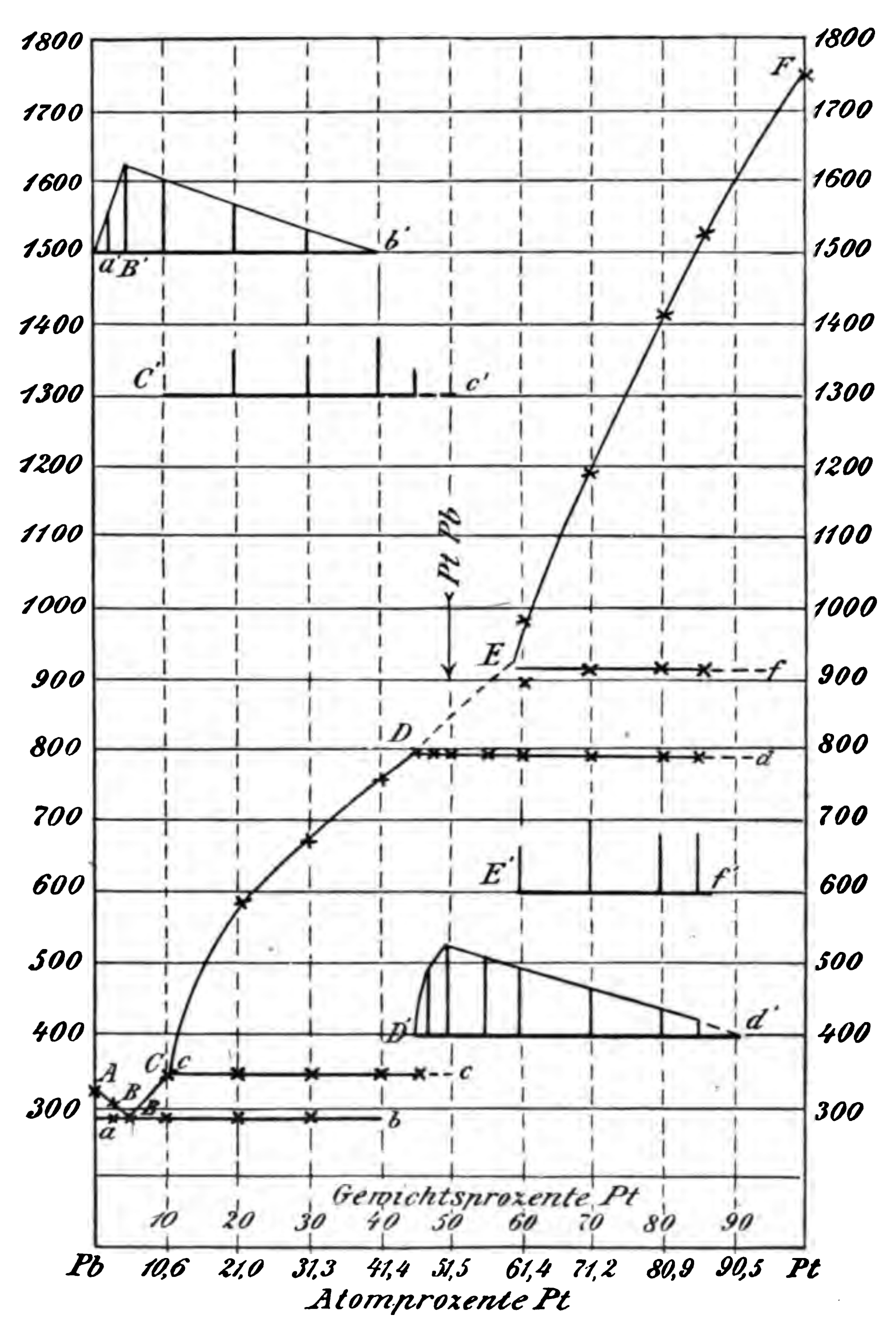

1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
A
B
C
D
E
F
a
b
c
d
f
a' B'
b'
C'
c'
D'
d'
E'
f'
Pt Pb
Gewichtsprozente Pt
10 20 30 40 50 60 70 80 90
Pb 10,6 21,0 31,3 41,4 51,5 61,4 71,2 80,9 90,5 Pt
Atomprozente Pt

Fig. 5.

spricht, der bei 55 $^{0}/_{0}$ Pt eigentlich hätte beobachtet werden müssen, nicht gefunden wurde. Auf diesem Aste mufs sich die Pt-reiche Bleiverbindung primär ausscheiden, jedoch ist der thermische Effekt hierbei so gering, dafs er sich der Beobachtung entzog. Die genannte Verbindung reagiert nun bei 787$^{0}$ wiederum mit der Schmelze. Die auf der Horizontalen *Dd* bezeichneten Punkte entsprechen den beim Abkühlen der Schmelzen beobachteten Haltepunkten, während auf *D'd'* die entsprechenden Haltezeiten aufgetragen sind; das Maximum derselben ergibt sich durch Extrapolation zu 49.5 Gewichtsprozent, entsprechend 51.0 Atomprozent Platin, wonach wir berechtigt sind, als Formel der Verbindung PtPb anzugeben. Die Schliffflächе des Regulus mit 50 $^{0}/_{0}$ Pt bestätigt diese Annahme: Sie zeigt grofse Krystallpolyeder, die nur durch feine Linien voneinander getrennt sind, das Bild entspricht ganz dem des Regulus mit 47.5 $^{0}/_{0}$ Pt (Fig. 5, Tafel IV), nur sind die Trennungslinien der einzelnen Polyeder feiner. Während sonst bei den Platin-Bleilegierungen nirgends Unterkühlungen auftraten, erfolgte die Bildung der Verbindung PtPb bei 787$^{0}$ stets erst nach einer Unterkühlung von 20—30$^{0}$, diese konnte durch starkes Rühren bis auf 6$^{0}$ verringert, aber nicht völlig beseitigt werden.

Das Kurvenstück *DC* entspricht der primären Krystallisation der Verbindung PtPb, die im Punkte *C*, bei einer Temperatur von 356$^{0}$, abermals durch Reaktion mit der Schmelze eine neue Verbindung bildet. Auch von dieser Verbindung konnte die Zusammensetzung nicht ermittelt werden, da bei der Reaktion der Verbindung PtPb mit der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *C* ein Teil der Verbindung der Reaktion entzogen wird, indem die neu entstehende Verbindung ihn umhüllt. Diese Reste der Krystalle von PtPb sieht man als weifse, unregelmäfsige, von der grauen Verbindung umhüllte Flecke auf Fig. 6 (Tafel IV). Die Umhüllungen sind auf Fig. 6 nicht zu sehen, da die Schliffe durch Luft so rasch angegriffen werden, dafs während des Einstellens des photographischen Apparates die Ätzung bereits zu weit fortgeschritten ist (s. weiter unten). In dem Falle der Umhüllungen versagt das einzig zuverlässige Hilfsmittel, das uns sonst auch im Falle eines verdeckten Maximums die Identifizierung einer Verbindung gestattet, nämlich die Beobachtung der Krystallisationszeiten. So zeigen denn die auf *C'c'* aufgetragenen Haltezeiten durchaus keine regelmäfsige Zu- oder Abnahme, die bei vollständigem Verlauf der Reaktion notwendig vorhanden sein müfste. Versuche, die Reaktion dadurch zu Ende

zu führen, dafs die Verbindung 7 Stunden auf eine Temperatur, die nur wenig unterhalb des Schmelz- bzw. Zersetzungspunktes liegt, erhitzt wurde, hatten keinen Erfolg. Hier können wir nur sagen, dafs die Verbindung weniger als 40 % Pt enthält.

Diese Verbindung scheidet sich primär aus auf dem Aste *CB*, während auf *AB* zuerst Blei aus den Schmelzen auskrystallisiert. Eine Schmelze von der Zusammensetzung *B* erstarrt eutektisch. Eutektische Haltepunkte wurden bis zu 30 % Pt beobachtet, dieselben sind auf der Horizontalen *aBb* aufgetragen. Die Senkrechten auf *a'B'b'* sind den beobachteten eutektischen Krystallisationszeiten proportional.

Die Struktur der bleireichen Legierungen tritt bei mikroskopischer Betrachtung nicht in gewünschter Weise deutlich hervor, da diese Legierungen sehr weich und infolgedessen nicht politurfähig sind. Makroskopisch kann man an den Schliffen mit 20 % und weniger Platingehalt grofse, scheinbar dreiseitig begrenzte Krystalle erkennen, die eine geringe Spaltbarkeit parallel einer Kante zu besitzen scheinen.

Es sei noch bemerkt, dafs es mir nicht gelang, eine Schmelze mit 90 % Pt herzustellen. Da die Porzellangefäfse bei 1600° anfangen zu erweichen, konnte die Temperatur nicht wesentlich über diesen Punkt gesteigert werden; hierbei war aber der Pt-Draht noch nicht völlig mit der übrigen Schmelze zusammengeflossen, sondern liefs sich mit blofsem Auge noch deutlich erkennen.

Die Platin-Bleilegierungen, besonders die mit höherem Platingehalt, sind bedeutend härter als ihre Komponenten. Die Härte der Legierungen nimmt bis zu einem Pt-Gehalt von 30 % langsam zu und erreicht hier ungefähr die des Kalkspats; sie steigt dann bis 45 % Pt etwas rascher und kommt hier der des Flufsspats gleich, dessen Härte die Legierungen bis zu 85 % Pt alle übertreffen, ohne die des Apatits zu erreichen.

Um zum Anschleifen ebene Flächen zu erhalten, benutzte ich die Eigenschaft der Reguli, unter Einflufs des durch einen Schraubstock auf sie ausgeübten Druckes mehr oder minder leicht zu zerspringen. Nur der Regulus mit 2,5 % Pt zersprang nicht, sondern wurde durch den Druck einfach wie ein Stück reines Blei zusammengeprefst. Von 5—30 % Platin ist der Bruch aufserordentlich grofskrystallinisch, die frischen Bruchflächen erscheinen grau, laufen aber an der Luft sehr rasch an, so dafs sie nach Verlauf von 5 Minuten bereits dunkelviolett erscheinen und nach längerer Zeit mit einer

schwarzen, ziemlich dicken Haut überzogen sind. Am auffälligsten tritt diese Erscheinung bei den Regulis mit 10 und 20 % Platin auf; die mit höherem oder geringerem Platingehalt sind dem Einflufs der Luft gegenüber widerstandsfähiger. Die Oxydation schreitet auch an dem Regulus mit nur 2.5 % Platin bedeutend rascher fort als bei reinem Blei, sie wird scheinbar durch die Anwesenheit von Pt beschleunigt. Die auffallend leichte Oxydierbarkeit der Reguli mit 10 und 20 % Platin mufs wohl durch die bleireiche Platinverbindung verursacht werden. Bei 40—50 % Platin ist der Bruch rötlich krystallinisch; die Schliffflächen der Reguli mit 40 und 45 % Platin wurden zwar noch von der Luft geätzt, aber in viel geringerem Mafse als die mit geringerem Platingehalt. Die Einwirkung der Luft wurde hier nur dadurch bemerkbar, dafs die frisch polierten Schliffflächen unter dem Mikroskop keine Struktur zeigten, diese jedoch nach mehrstündigem Lagern an der Luft deutlich hervortrat. Auf die Reguli von 50 und mehr Prozent Platin wirkte Luft als Ätzmittel nicht mehr ein, doch schritt an den Stellen, die zum Ätzen mit Salpetersäure befeuchtet waren, auch nach sorgfältigem Abspülen der Säure die Ätzung noch weiter fort. Die Bruchflächen der Reguli mit mehr als 50 % Platin sind feinkrystallinisch, sie ähneln bei 60 % Pt der des gehärteten Stahls, bei noch höherem Platingehalt wird die Farbe grau, unscheinbar, man glaubt eher ein Oxyd vor sich zu haben als eine an Edelmetall reiche Legierung.

Soweit sich mit Hilfe des Schraubstocks prüfen liefs, scheint die Druckfestigkeit von 5—30 % Platin allmählich zu steigen, sie erreicht plötzlich bei 40 % Platin einen viel höheren Wert und wächst nun mit steigendem Platingehalt etwas rascher als vorher.

Die Platin-Bleilegierungen werden alle von Salpetersäure angegriffen, aber während die Einwirkung der Säure bei weniger als 50 % Platin ziemlich rasch erfolgt, sind die Legierungen mit 50 und mehr Prozent Platin bedeutend widerstandsfähiger.

Bei den Platin-Bleilegierungen haben wir es mit dem immerhin nicht häufigen Falle zu tun, dafs zwei Stoffe miteinander drei Verbindungen bilden, deren keine unzersetzt schmelzbar ist. Nur für eine dieser Verbindungen konnte die Formel, PtPb, sichergestellt werden. Beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt zerfällt dieselbe in die Schmelze *D* und eine höher schmelzende Pt-reichere Legierung. Diese ihrerseits schmilzt, indem sie in reines Platin oder einen platinreichen Mischkrystall und eine Schmelze von der Zusammen-

setzung *E* zerfällt. Die bleireiche Verbindung endlich zersetzt sich beim Schmelzen in die Verbindung Pt-Pb und in die Schmelze *C*. Umgekehrt bilden sich die besprochenen Verbindungen beim Abkühlen der Schmelzen durch Reaktion der Krystalle und Schmelzen, in die sie beim Erhitzen zerfallen.

## Zusammenfassung.

Beim Zusammenschmelzen der Komponenten bzw. beim Abkühlen der Schmelzen bildet das Platin mit Gold und Kupfer eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, beim Silber geht diese Reihe nur bis zu einem Pt-Gehalt von 48 %. Zu Blei und Zinn zeigt das Platin eine weit gröfsere Affinität und bildet mit ihnen eine Anzahl von Verbindungen; beim Blei konnte für nur eine Verbindung die Formel (PtPb) festgestellt werden, während die Zusammensetzung der beiden anderen, einer Pt-reicheren und einer Pt-ärmeren nicht ermittelt werden konnte. Für die vier Verbindungen des Platins mit dem Zinn dürfen die Formeln $Pt_3Sn$ und PtSn als sicher festgelegt gelten, während die Zusammensetzung der beiden anderen Verbindungen wahrscheinlich den Formeln $Pt_2Sn_3$ und $Pt_3Sn_8$ entspricht. $Pt_2Sn_3$ existiert in zwei allotropen Modifikationen, deren Umwandlungstemperatur bestimmt wurde.

Es scheint hiernach die Verwandtschaft des Platins zu den ausgesprochen elektropositiven Metallen eine geringere zu sein als zu denen, die in der Mitte des periodischen Systems stehend, bald als Säurebildner und bald als Basen auftreten.

Die genannten Platinverbindungen haben mit nur einer Ausnahme die Eigentümlichkeit, nicht unzersetzt schmelzbar zu sein. Nur PtSn schmilzt zu einer homogenen Flüssigkeit, während alle übrigen zu einer Schmelze bestimmter Konzentration und einer neuen, höher schmelzenden Krystallart zerfallen. Dies Verhalten erinnert sehr an die analogen Goldverbindungen: Von den Verbindungen des Goldes mit Blei und Zinn[1] ist auch allein AuSn unzersetzt schmelzbar. Den lückenlosen Mischkrystallreihen von Pt-Cu und Pt-Au entsprechen die lückenlosen Mischkrystallreihen der analogen Palladiumlegierungen.[2] Nur im Verhalten dem Silber gegenüber zeigen Platin und Palladium einen Unterschied: Während

[1] R. Vogel, *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 11; **46** (1905), 60.
[2] R. Ruer, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 223. 391.

Palladium und Silber[1] eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, existiert in der Reihe der Platin-Silberlegierungen eine Mischungslücke, die sich von 48 % Pt wahrscheinlich bis sehr nahe zum reinen Platin erstreckt. Das Endglied dieser Mischkrystallreihe entspricht nahezu der Formel $PtAg_2$, doch ist es auf Grund des gefundenen Tatsachenmaterials nicht möglich, die Frage zu entscheiden, ob dieses Endglied der Mischkrystallreihe als chemische Verbindung an zusehen ist oder nicht.

Die von Tammann aufgestellte Regel, welche aussagt, daſs die zu einer engeren Gruppe des periodischen Systems gehörigen Elemente mit einem beliebigen Elemente entweder alle Verbindungen bilden, oder daſs sich keines der Elemente der natürlichen Gruppe mit jenem Element verbindet, wird durch die Platin-Blei- und Platin-Zinnverbindungen bestätigt. Ebenso entspricht das Verhalten von Kupfer, Silber und Gold vollkommen den Forderungen jener Regel, indem sie sowohl mit Platin, wie auch mit Palladium Mischkrystalle bilden.

---

Herrn Prof. Dr. G. Tammann erlaube ich mir für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielseitige Unterstützung bei Ausführung derselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[1] R. Ruer, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 315.

*Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1907.

## Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XLVIII.

# Über die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn.

Von

A. v. VEGESACK.

Mit 21 Figuren im Text und 2 Tafeln.

## Allgemeiner Teil.

In dem System Blei-Magnesium-Zinn treten binäre Verbindungen auf. Dieser Fall ist in der von R. SAHMEN und mir veröffentlichten Mitteilung: „Über die Anwendung der thermischen Analyse auf Dreistoffsysteme“[1] noch nicht berücksichtigt worden und daher mufs ich der Beschreibung der experimentellen Untersuchung noch einige allgemeine Betrachtungen vorausschicken.

Bei Abwesenheit binärer oder ternärer Verbindungen sowie binärer oder ternärer Mischkrystalle treten, wie wir sahen, im ternären System drei Kurven der univarianten und ein Punkt des nonvarianten Gleichgewichts auf. Auf diesen Kurven und in diesem Punkte spielen sich bei Wärmeentziehung oder Aufnahme Reaktionen ab, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

Auf den Kurven des univarianten Gleichgewichts:

1a. Schmelze $\rightleftarrows$ Krystall I + Krystall II.

Im nonvarianten Punkt:

2a. Schmelze $\rightleftarrows$ Krystall I + Krystall II + Krystall III.

Der durch Gleichung 2a charakterisierte nonvariante Punkt mit drei festen Phasen ist dadurch ausgezeichnet, dafs er ein Temperaturminimum vorstellt, d. h. die drei Kurven des univarianten

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 257.

Gleichgewichts, die in ihn münden, steigen von ihm aus zu höheren Temperaturen an.

Aufser diesen uns schon bekannten Kurven des univarianten Gleichgewichts mit zwei festen Phasen und der nonvarianten Punkte mit drei festen Phasen, die gleichzeitig krystallisieren, können, wie ROOZEBOOM[1] gezeigt hat, in ternären Systemen mit Verbindungen auch andere auftreten.

Die Reaktionen, die sich bei den Temperaturen derselben vollziehen, lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

Auf den Kurven des univarianten Gleichgewichts:

1b. Schmelze + Krystall I $\rightleftarrows$ Krystall II.

In den Punkten des nonvarianten Gleichgewichts:

2b. Schmelze + Krystall I $\rightleftarrows$ Krystall II + Krystall III.

Die Punkte des nonvarianten Gleichgewichts, die der Gleichung 2b entsprechen, stellen keine Temperaturminima vor: von den drei Kurven des univarianten Gleichgewichts, die in einen solchen Punkt münden, steigen zwei von ihm aus zu höheren Temperaturen an, während eine zu tieferen Temperaturen herabsinkt.

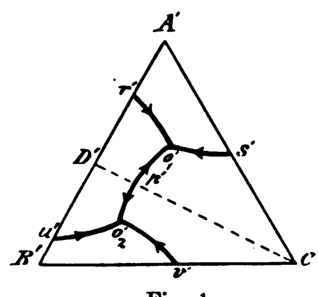


Fig. 1.

Es wird zweckmäfsig sein, das Gesagte an der Hand einiger einfacher Beispiele zu erläutern. Dabei wollen wir die rechtwinkelige Horizontalprojektion in die Konzentrationsebene benutzen. Die in diese Ebene projizierten Kurven und Punkte sollen in den Figuren und im Text mit Buchstaben mit einem Strich, die Raumkurven und Raumpunkte selbst im Text mit denselben Buchstaben ohne Strich bezeichnet werden.

1. Im ternären System $ABC$ trete eine binäre Verbindung $A_mB_n$ auf, die im binären System sowohl, als im ternären stets unzersetzt schmilzt.

Die Verbindung $A_mB_n$ soll im folgenden kurz mit $D$ bezeichnet werden.

In Fig. 1 seien die Kurven des univarianten Gleichgewichts mit zwei festen Phasen in die Ebene des Konzentrationsdreiecks projiziert.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1893), 359.

Diese Kurven begrenzen die vier Flächen der primären Krystallisation von $A$, $B$, $C$ und $D$, denen in der Projektionsfigur die Felder $A'r'o_1's'$, $B'u'o_2'v'$, $C'v'p'o_1's'$ und $D'r'o_1'p'o_2'u'$ entsprechen.

Das Maximum auf der Schmelzkurve im binären System $AB$, das der unzersetzt schmelzenden Verbindung $D$ entspricht, wird auf der Fläche der primären Krystallisation von $D$ im ternären System eine Fortsetzung in Gestalt eines Rückens besitzen. Die Projektion dieses Rückens ist die Gerade $D'p'$. Der Schnittpunkt $p$ dieses Rückens mit der Kurve des univarianten Gleichgewichts $o_1 o_2$ ist ein Maximumpunkt der Temperatur auf dieser Kurve. Mit der Schmelze $p$ stehen $D$ und $C$ im nonvarianten Gleichgewicht. In den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Gerade $D'C'$ gegeben ist, vollzieht sich die Krystallisation, wie in einem binären System; dieser Schnitt teilt das ganze ternäre System in zwei neue, $DCA$ und $DCB$; jedes derselben ist wiederum ein selbständiges ternäres System. Daraus folgt, dafs auf den Kurven $ro_1$, $so_1$, $o_1po_2$, $uo_2$ und $vo_2$ zwei Krystallarten aus den Schmelzen gleichzeitig krystallisieren, und in den Punkten $o_1$ und $o_2$ — drei gleichzeitig. Die Reaktionen, die sich hierbei abspielen, lassen sich durch die Gleichungen 1a und 2a ausdrücken.

2. Die binäre Verbindung $A_m B_n$ (= $D$) schmilzt sowohl im binären als auch im ternären System nur unter Zersetzung.

Auf der Schmelzkurve der Verbindung $D$ im binären System $AB$ tritt in diesem Falle bekanntlich kein Maximum auf. In entsprechender Weise kann auf der Fläche der primären Krystallisation von $D$ keine Rückenlinie auftreten; die Fläche $uo_2o_1r$ fällt zu $o_2o_1$ und zu $ro_1$ ab. In Fig. 2, in welcher dieser Fall in der Projektion dargestellt ist, entspricht dieser Fläche das Feld $u'o_2'o_1'r'$.

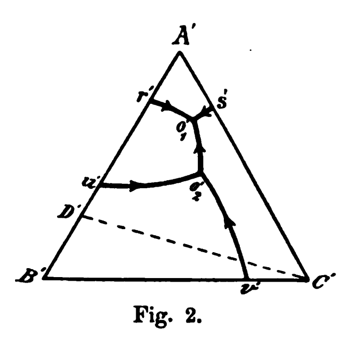


Fig. 2.

Auf der Kurve $uo_2$ reagiert primär ausgeschiedenes $B$ mit der Schmelze unter Bildung von $D$ (nach Gleichung 1 b). Im Punkte $o_2$ krystallisiert aufserdem noch $C$:

$$\text{Schmelze } o_2 + B \rightleftarrows D + C.$$

$o_2$ ist kein Minimumpunkt der Temperatur. Die Kurve $o_2o_1$ fällt von $o_2$ zu $o_1$ zu tieferen Temperaturen ab.

Es ist klar, dafs in diesem Fall der Vertikalschnitt $D'C$—$t$ kein binäres System vorstellen kann, und eine Aufteilung des ternären Systems in zwei neue, $ADC$ und $BDC$, unmöglich ist.

Es sei noch bemerkt, dafs die Projektion des Punktes $o_2$ sich aufserhalb des Dreiecks $B'D'C'$ befindet, dessen Ecken die Zusammensetzung derjenigen festen Phasen angeben, die sich mit der Schmelze $o_2$ im nonvarianten Gleichgewicht befinden. In einem solchen Fall wird bei Wärmeentziehung oder Aufnahme sich stets im nonvarianten Punkte $o_2$ die Reaktion nach Gleichung 2b vollziehen müssen.

3. **Die binäre Verbindung $A_m B_n (= D)$ schmilzt im binären System ohne Zersetzung, in einem gewissen Konzentrationsgebiet des ternären Systems jedoch unter Zersetzung.**

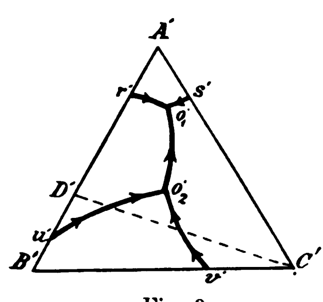


Fig. 3.

Die Projektion des Raumdiagramms, das diesen Fall darstellt, ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Die Kurven des univarianten Gleichgewichts entsprechen hier der gleichzeitigen Krystallisation zweier Krystallarten, die auf den angrenzenden Flächen primär aus den Schmelzen abgeschieden werden. Die entsprechenden Reaktionen lassen sich daher durch Gleichung 1a ausdrücken.

Der Punkt $o_2$ ist ebenso wie im vorigen Fall kein Minimumpunkt der Temperatur und die Kurve $o_2 o_1$ fällt von ihm aus zu tieferen Temperaturen ab. Denn die Horizontalprojektion von $o_2$ befindet sich aufserhalb des Dreiecks $D'B'C'$, dessen Ecken die drei festen Phasen angeben, die mit der Schmelze von der Zusammensetzung $o_2$ im Gleichgewicht sind. Deshalb können aus der Schmelze $o_2$ die drei Kristallarten $B$, $D$ und $C$ nicht gleichzeitig ausgeschieden werden, sondern es wird $C$ krystallisieren, während aus $B$ und Schmelze $D$ gebildet wird. Die Reaktion verläuft somit nach Gleichung 2b.

Nachdem wir so eine Übersicht gewonnen haben über die möglichen Arten der Kurven des univarianten und der Punkte des nonvarianten Gleichgewichts in einem ternären System mit binären Verbindungen,[1] soll jetzt eingehender der Fall betrachtet werden,

[1] Vergl. hierzu Geer, *Journ. phys. Chem.* 8 (1904), 257.

dafs in einem ternären System $ABC$ zwei binäre Verbindungen $A_m B_n$ und $A_{m1} C_{n1}$ auftreten, die unzersetzt schmelzen.

Die Verbindung $A_m B_n$ soll kurz mit $D$, die Verbindung $A_{m1} C_{n1}$ mit $E$ bezeichnet werden. Es sei vorausgesetzt, dafs die Komponenten $A$, $B$ und $C$ in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind, und dafs weder ternäre Verbindungen noch ternäre Mischkrystalle vorkommen.

Von den zu unterscheidenden Spezialfällen will ich mich nur auf diejenigen beschränken, deren Erörterung für das Verständnis der nachfolgenden experimentellen Untersuchung unbedingt erforderlich ist.

### I. Im ternären System $ABC$ treten keine binären Mischkrystalle auf; die Reaktionen bei den Temperaturen der nonvarianten Punkte mit drei festen Phasen verlaufen nach der Gleichung: Schmelze $\rightleftarrows$ Krystall I + Krystall II + Krystall III.

Das Raumdiagramm des ternären Systems $ABC$ läfst sich in diesem Falle durch zwei senkrechte Schnitte in drei Prismen aufteilen, von denen jedes ein einfaches ternäres System vorstellt. In der Konzentrationsebene werden so drei neue Dreiecke erhalten, von denen eines, das Dreieck $ADE$, von vornherein bestimmt ist. Denn im Konzentrationsgebiet dieses Dreiecks mufs es ja, unserer Annahme gemäfs, einen Punkt $o_1'$ geben, der die Zusammensetzung der Schmelze $o_1$ angibt, mit welcher aufser mit Dampf die drei Krystallarten $A$, $D$ und $E$ im Gleichgewicht sind. In diesen nonvarianten Punkt münden drei Kurven des univarianten Gleichgewichts $r o_1$, $s o_1$ und $q o_1$, die die Schnittlinien der drei Flächen der primären Kristallisation von $A$, $D$ und $E$ sind. Da $o_1$ ein Temperaturminimum ist, so fällt die Temperatur auf diesen Kurven, wie in Fig. 4 II durch Pfeile angedeutet, von $r$, $s$ und $q$ zu $o_1$. Die Punkte $s$ und $r$ sind die eutektischen Punkte der binären Systeme $AD$ und $AE$, der Punkt $q$ ist der eutektische Punkt des Systems $DE$. Denn dieser Schnitt kann als ein binäres System angesehen werden. Man wird aus den Abkühlungskurven von Schmelzen der Zusammensetzung dieses Schnittes ein Diagramm ausarbeiten können, wie es etwa durch Fig. 4 I gegeben ist. Die weitere Untersuchung des Systems $ADE$ kann nunmehr keine Schwierigkeiten verursachen, da sich dasselbe als ein einfaches ternäres System ansehen läfst, in welchem weder Verbindungen noch Mischkrystalle auftreten.[1]

[1] Vergl. Kap. I der auf Seite 367, Anmerkg. 1, zitierten Arbeit.

Die Schnittlinie $D'E'$ teilt vom Dreieck $A'B'C'$ das Trapez $B'D'E'C'$ ab. Innerhalb desselben mufs es zwei Punkte des nonvarianten Gleichgewichts $o_2'$ und $o_3'$ geben, die die Zusammensetzung derjenigen Schmelzen angeben, die aufser mit Dampf mit drei

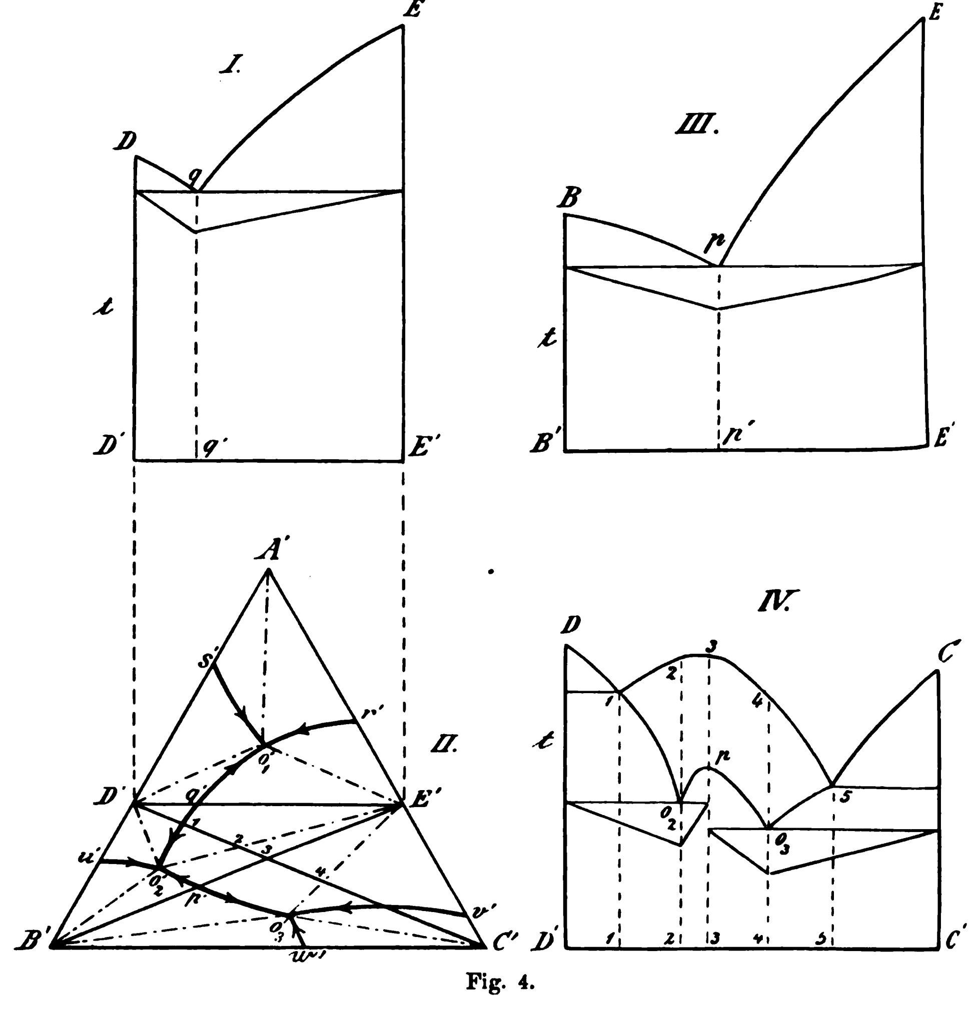



Fig. 4.

Krystallarten im Gleichgewicht sind. Nun sind aber zwei Möglichkeiten vorhanden: aus der Schmelze $o_2$ können entweder bei Wärmeentziehung die Krystallarten $D$, $E$ und $B$ ausgeschieden werden und aus der Schmelze $o_3$ $E$, $B$ und $C$, oder es krystallisieren aus der Schmelze $o_2$ die Krystallarten $D$, $B$, $C$ und aus $o_3$ $E$, $D$ und $C$. Im ersteren Falle krystallisieren auf der Kurve $o_2\,o_3$ die Krystallarten $E$

und *B* gleichzeitig und auf dieser Kurve tritt ein Maximalpunkt der Temperatur auf dem Schnittpunkt mit der Diagonale *E' B'* des Trapezes auf, in welchem Punkt diese beiden Krystallarten miteinander und mit Schmelze und Dampf im nonvarianten Gleichgewicht stehen. Oder im anderen Falle krystallisieren auf der Kurve $o_2\, o_3$ *D* und *C*; der Maximalpunkt auf dieser Kurve liegt dann auf dem Schnittpunkt mit der Diagonale *D' C'* und in diesem Punkt sind *D* und *C* mit Schmelze und Dampf im nonvarianten Gleichgewicht. Diejenige Diagonale, die den Maximalpunkt auf der Kurve $o_2'\, o_3'$ schneidet, teilt das Trapez in zwei Dreiecke, von denen jedes wiederum ein einfaches ternäres System vorstellt. Das Diagramm dieses Diagonalschnittes hat wiederum das Aussehen eines echten binären Systems, wie es durch Fig. 4 III für den Diagonalschnitt *E' B'—t* angenommen ist.

Das Diagramm des anderen Diagonalschnittes *D' C'—t* wird durch die auf dem Schnittpunkt 3 errichtete Senkrechte mit der ersten Diagonale in zwei Teile geteilt: jeder dieser Teile ist das Schnittdiagramm durch ein einfaches ternäres System, in Fig. 4 IV

|  |  |
|---|---|
|  | *D' 3—t* durch das System *DEB* |
| und | *C' 3—t* „ „ „ *BCE*. |

Die beiden Teile sind daher in derselben Weise zu deuten, wie es für einfache ternäre Systeme, in denen keine Verbindungen noch Mischkrystalle vorkommen, gezeigt wurde.[1] Dabei kann jede Hälfte des Diagonalschnittes *D' C'—t* entweder einmal oder auch zweimal eine Kurve des univarianten Gleichgewichts schneiden; in Fig. 4 IV ist ersterer Fall angenommen worden. Der zweite Fall wird eintreten, sobald die Punkte $o_2'$ und $o_3'$ sich nicht auf einer, sondern auf verschiedenen Seiten derjenigen Diagonale befinden, die die Kurve $o_2'\, o_3'$ nicht im Maximalpunkt *p'* schneidet; er würde z. B. eintreten, wenn der Punkt $o_2'$ im Dreieck *D'-3-E'* liegt.

Im Realfall wird es von nicht geringem Interesse sein, festzustellen, welche der beiden binären Verbindungen beim Zusammenschmelzen mit der dritten in ihr nicht enthaltenen Komponente in beliebigen Verhältnissen stets unzersetzt aus den Schmelzen auskrystallisieren wird.

---

[1] Vergl. die Anmerkung auf S. 371.

## II. Die beiden binären Verbindungen $D$ und $E$ sind isomorph.

Am wahrscheinlichsten ist dieser Fall, wenn den beiden Verbindungen eine analoge Formel zukommt, z. B. $A_m B_n$ und $A_m C_n$. Die Verbindungslinie $D' E'$ wird dann der Seite des Dreiecks $B' C'$ parallel sein, wenn das Konzentrationsdreieck in Atomprozenten gezeichnet ist. Diese Annahme ist denn auch für alle den Text begleitenden Figuren gemacht worden, obwohl dieser Umstand natürlich nur von untergeordneter Bedeutung ist und alle nun folgenden Ableitungen ihre Gültigkeit auch bewahren würden, wenn die Indizes der Formeln der beiden isomorphen Verbindungen verschieden wären. Die Krystallisation in den Schmelzen von der Zusammensetzung der Geraden $D' E'$ verläuft auch hier, wie in einem binären System, dessen Diagramm uns darüber Aufschlufs gibt, welcher von den vielen möglichen Fällen der Mischbarkeit im festen Zustande vorliegt. Von diesen Fällen sollen nur die wichtigsten betrachtet werden. Der Verlauf der Krystallisation im Dreieck $A' D' E'$ braucht nicht erörtert zu werden, denn dieses Dreieck läfst sich ja als selbständiges Dreistoffsysten auffassen, in welchem zwei Komponenten feste Lösungen miteinander bilden, in deren Bestand die dritte nicht eintritt, dieser Fall ist aber in der schon mehrfach zitierten Mitteilung[1] behandelt worden.

Auf neue, bisher nicht erörterte Verhältnisse stofsen wir dagegen im Trapez $D' E' C' B'$, dessen Betrachtung wir uns jetzt zuwenden wollen. Hierbei werden wir aufser der allgemein gebräuchlichen rechtwinkeligen Parallelprojektion in die $A' B' C'$-Ebene noch eine schiefwinkelige in die $D' E'$—$t$-Ebene anwenden, indem wir den Projektionsstrahl parallel zur Basis längs der Kante des Prismas $A A'$ über die zu projizierenden Raumkurven gleiten lassen. Die in die $D' E'$—$t$-Ebene projizierten Kurven werden gestrichelt gezeichnet werden zur Unterscheidung von den in dieser Ebene selbst liegenden Kurven, die ausgezogen werden sollen. Die Punkte auf den Raumkurven, die in den Figuren nicht wiedergegeben sind, werden im Text mit Buchstaben ohne Strich, die in die $A' B' C'$-Ebene projizierten mit Buchstaben mit einem Strich, die in die $D' E'$—$t$-Ebene projizierten mit Buchstaben mit zwei Strichen im Text und in den Figuren bezeichnet werden.

---

[1] Vergl. Kap. II der auf Seite 367, Anmerkg. 1, zitierten Mitteilung.

**1. *D* und *E* bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, die bei Temperaturen schmelzen, welche zwischen den Schmelzpunkten von reinem *D* und reinem *E* liegen.**

Es sei vorausgesetzt, daſs bei Gegenwart von überschüssigem *B* und *C* und dadurch bewirkte Erniedrigung der Krystallisationstemperatur nirgends eine Lücke in der Mischbarkeit der beiden Verbindungen *D* und *E* auftritt.

Im Konzentrationsgebiet des Trapezes *D' E' C' B'* (Fig. 5 und Fig. 6) sind drei Flächen der primären Krystallisation zu erwarten; die eine Fläche gibt die Zusammensetzung der Schmelzen, die mit den Mischkrystallen der Reihe *DE*, die beiden anderen diejenige der Schmelzen, die mit *B* und mit *C*-Krystallen im Gleichgewicht sind. Diese drei Flächen schneiden sich in drei Kurven des univarianten Gleichgewichts und treffen in einem Punkte *o* des nonvarianten Gleichgewichts zusammen.

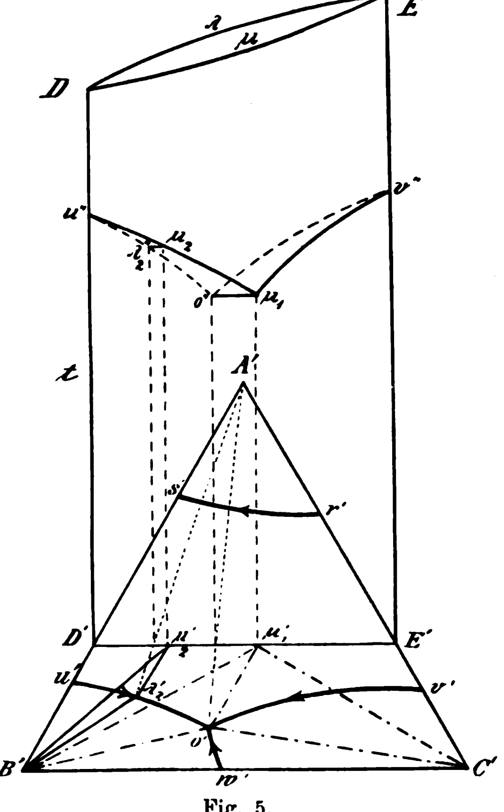


Fig. 5.

Derjenige Mischkrystall $\mu_1$ der Reihe *D E*, der mit der Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *o* im Gleichgewicht ist, bildet mit *B'* und *C'* in der Konzentrationsebene durch Gerade verbunden ein Dreieck $\mu_1' B' C'$. Je nachdem nun der nonvariante Punkt *o'* sich innerhalb oder auſserhalb dieses Dreiecks befindet, müssen zwei verschiedene Fälle des Verlaufes der Krystallisation im Konzentrationsgebiet des Trapezes *D' E' C' B'* unterschieden werden.

a) Der nonvariante Punkt $o'$ befindet sich innerhalb des Dreiecks $\mu_1' B' C'$, dessen Ecken die Zusammensetzung der drei festen Phasen angeben, welche mit der Schmelze $o$ im Gleichgewicht sind.

Fig. 5 illustriert diesen Fall. Aus der Definition folgt direkt, dafs im Punkte $o$ bei Änderung des Wärmeinhalts sich die reversible Reacktion:

$$\text{Schmelze } o \rightleftarrows \text{Mischkrystall } \mu_1 + \text{Krystall } B + \text{Krystall } C$$

abspielt. Der Punkt $o$ mufs demnach ein Minimumpunkt der Temperatur sein, in welchen drei Kurven des univarianten Gleichgewichtes $u\,o$, $v\,o$ und $w\,o$ von den binären eutektischen Punkten $u$, $v$ und $w$ aus von höheren zu tieferen Temperaturen hinablaufen. In den Punkt $o$ kann eine Schmelze während der Krystallisation nur dann gelangen, wenn ihre Anfangskonzentration durch einen Punkt innerhalb des Dreieckes $\mu_1' B' C'$ gegeben ist; in dem Gebiet $\mu_1' D' B'$ mufs das Ende der Krystallisation naturgemäfs auf der Kurve $u\,o$ liegen, in dem Gebiet $\mu_1' E' C'$ auf der Kurve $v\,o$. Um den Beginn der sekundären Krystallisation auf einer dieser Kurven und das Ende derselben von Schmelzen der Felder $\mu_1' D' B'$ und $\mu_1' E' C'$ zu bestimmen, müssen uns die Kurven $u'' \mu_1$ und $v'' \mu_1$ gegeben sein, welche uns die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die mit den Schmelzen auf den Kurven $u\,o$ und $v\,o$ im Gleichgewicht sind. Die Projektionen dieser Raumkurven in die $D'E'$—$t$-Ebene, die Kurven $u''o''$ und $o''v''$ erlauben jetzt ein direktes Ablesen der Konzentration der Mischkrystalle an den Kurven $u'' \mu_1$ und $v'' \mu_1$, die mit beliebigen Schmelzen auf den Raumkurven $u\,o$ und $v\,o$ im Gleichgewicht sind. Eine Schmelze aus dem Konzentrationsgebiet $D' \mu_1' B'$ hätte z. B. nach der primären Krystallisation der Mischkrystalle der Reihe $D\,E$ die Zusammensetzung $\lambda_2'$ gerade in dem Augenblick angenommen, wo die sekundäre Krystallisation von $B$ neben diesen Mischkrystallen auf der Kurve $u\,o$ beginnt; wir projizieren diesen Punkt in die $D'E'$—$t$-Ebene und erhalten so den Punkt $\lambda_2''$ auf der gestrichelten Kurve $u''o''$; wir lesen dann auf der Kurve $u'' \mu_1$ die Zusammensetzung des koexistierenden Mischkrystalls zu $\mu_2$ ab. Die Projektion der Konnode $\mu_2 \lambda_2$ in die $A' B' C'$-Ebene ist $\mu_2' \lambda_2'$; offenbar wird in allen Schmelzen, deren Anfangskonzentration durch einen Punkt von $\mu_2' \lambda_2'$ gegeben ist, die sekundäre Kyrstallisation von $B$ neben den Mischkrystallen im Punkte $\lambda_2$ beginnen. Das Dreiphasendreieck ist in diesem Augenblick $\mu_2' \lambda_2' B'$, das seine Ecke $\lambda_2'$ dem nonvarianten

Punkt $o'$ zukehrt; daher mufs die Zusammensetzung der Schmelze während der weiteren Krystallisation auf der Kurve $uo$ sich in dem Sinne ändern, dafs sie sich der Zusammensetzung des Punktes $o$ nähert. Sie wird sich somit auf der Kurve $uo$ zu $o$ hin verschieben. Dadurch unterscheidet sich der Verlauf der Krystallisation im genannten Felde des Trapezes von dem im Dreieck $A' D' E'$. In diesem Dreieck verschiebt sich während der sekundären Krystallisation die Zusammensetzung der Schmelze stets zu der Seite hin, zu der die primäre Krystallisationsbahn konvex gekrümmt ist. Im Felde $D' B' \mu_1'$ ist die primäre Krystallisationsbahn der Schmelze, wie es sich leicht ableiten läfst, konvex zu $B' D'$, und während der darauffolgenden sekundären Krystallisation verschiebt sich die Schmelze auf der Kurve $uo$ zu $o$ hin, also in entgegengesetzter Richtung. — Das Ende der Krystallisation auf dieser Kurve kann jetzt derart bestimmt werden, dafs man die Zusammensetzung des letzten Restes der Schmelze ermittelt. Bei dieser Bestimmung läfst sich dieselbe graphische Methode anwenden, welche in der zitierten Mitteilung[1] im II. Kapitel, S. 269 beschrieben wurde.

Nach dem Gesagten ist es leicht, die Zustandsfelder im Trapez $D' E' C' B'$ zu bestimmen. Die Kurven des univarianten Gleichgewichtes begrenzen die Gebiete der verschiedenen primären Krystallisationen. In den Gebieten $D' \mu_1' B'$ und $\mu_1 E' C'$ krystallisieren bis zum Schlufs überhaupt nur zwei Krystallarten: in $D' \mu_1' B'$ Mischkrystalle und $B$, in $E' \mu_2' C'$ Mischkrystalle und $C$. Wenn die Ausgangskonzentration der Schmelze sich in einem dieser Felder befindet, so werden die Abkühlungskurven zwei Knicke und einen an den zweiten Knick sich anschliefsenden Krystallisationsintervall aufweisen. Ein Haltepunkt schliefst sich an dieses Intervall, wenn die Anfangskonzentration sich innerhalb des Dreieckes $B' \mu_1' C'$ befindet, denn, wie wir sahen, ist Schlufserstarrung im nonvarianten Punkt $o$ nur für diese Schmelzen möglich. Die Linien $o' \mu_1'$, $o' B'$ und $o' C'$ teilen die Gebiete mit der sekundären Krystallisation von $B$ und Mischkrystallen von $C$ und Mischkrystallen; $B$ und Mischkrystallen von $B$ und $C$; $B$ und $C$ von $C$ und Mischkrystallen.

Die beiden Regelflächen der sekundären Krystallisation nach der primären der Mischkrystalle $DE$ werden erhalten durch Gleiten einer Geraden parallel zur Prismenbasis auf der Kurve $u'' \mu_1$ in der $D'E' — t$-Ebene und auf der Raumkurve $uo$ und ebenso auf $v'' \mu_1$ und auf $vo$.

[1] Anmerkg. 1 auf S. 367.

Die vier Flächen der sekundären Krystallisation in dem Gebiet $B' u' o' v' C'$ sind die bekannten Schraubenflächen, die immer erhalten werden, wenn primär nicht Mischkrystalle ausgeschieden werden.

Die Horizontalebene des nonvarianten Gleichgewichtes schneidet den Punkt $o$ und erstreckt sich über das Dreieck $\mu_1' B' C'$. Indem die Zeiten der eutektischen Krystallisation auf diesem Dreieck als Lote aufgetragen werden, wird die Zeitenpyramide erhalten, deren Scheitelpunkt sich über $o'$ befindet und deren Basis eben dieses Dreieck ist.

b) Der nonvariante Punkt $o'$ befindet sich aufserhalb des Dreieckes $\mu_1' B' C'$, dessen Ecken die drei festen Phasen angeben, die mit der Schmelze $o$ im Gleichgewicht sind.

Auf diesen Fall bezieht sich Fig. 6.

Nach der Definition dieses Falles mufs sich im Punkte $o$ bei Wärmeentziehung oder Aufnahme die reversible Reaktion vollziehen:

1. Schmelze $o$ + Kryst. $C \rightleftarrows$ Kryst. $\mu_1$ + Kryst. $B$

resp.

2. Schmelze $o$ + Kryst. $B \rightleftarrows$ Kryst. $\mu_1$ + Kryst. $C$.

Gilt Gleichung 1, so befindet sich der Punkt $o'$ (wie in Fig. 6) im Dreieck $D' B' \mu_1'$, gilt Gleichung 2, im Dreieck $C' E' \mu_1'$.

Diese beiden Spezialfälle lassen sich natürlich in ganz gleicher Weise behandeln und wir können uns daher auf die Betrachtung des einen, der durch Gleichung 1 ausgedrückt ist, beschränken.

Der Punkt $o$ ist hier kein Minimumpunkt der Temperatur, denn während die Kurven $vo$ und $wo$ von den eutektischen Punkten $v$ und $w$ der binären Systeme von höheren Temperaturen zu $o$ zu tieferen hinablaufen, sinkt die Temperatur auf der Kurve $ou$ von $o$ zu $u$. Die Projektionen dieser drei Kurven $v'o'$, $w'o'$ und $o'u'$ teilen das Trapez in drei Gebiete mit der primären Krystallisation von $C$, von Mischkrystallen $DE$ und von $B$. Innerhalb des Dreieckes $D' B' \mu_1'$ wird das Ende der Krystallisation sich ebenso wie im vorigen Falle auf der Kurve $ou$ befinden. Auf diese Kurve wird jedoch die Zusammensetzung der Schmelzen nach der primären Krystallisation direkt nur dann gelangen, wenn ihre Ausgangskonzentration sich in den Feldern $\mu_1' o' u' D'$ oder $B' o' u'$ befindet. Ist dagegen dieselbe durch einen Punkt des Dreieckes $\mu_1' o' x'$ gegeben, so beginnt die sekundäre Krystallisation auf der Kurve $vo$; lag sie im Felde $B' o' x'$,

so gelangen die Schmelzen auf die Kurve $w\,o$. In diesen beiden Fällen ändert sich während der sekundären Krystallisation die Zusammensetzung der Schmelze auf diesen beiden Kurven, bis die Konzentration des Punktes $o$ erreicht ist; darauf reagiert die Schmelze mit den primär oder sekundär ausgeschiedenen Krystallen $C$ unter Bildung von $\mu_1$, während gleichzeitig $B$ krystallisiert. Das System ist nonvariant bis alles $C$ aufgebraucht ist; sodann verschiebt sich die Schmelze weiter auf der Kurve $o\,u$.

Für alle Ausgangsschmelzen im Gebiete $C'\,E'\,\mu_1'$ endet ganz wie im vorigen Fall die Krystallisation in einem Punkte der Kurve $v\,o$.

Im Punkte $o$ findet die Krystallisation nur derjenigen Schmelzen ihren Abschlufs, deren Zusammensetzung durch einen Punkt des Dreieckes $\mu_1'\,C'\,B'$ gegeben ist.

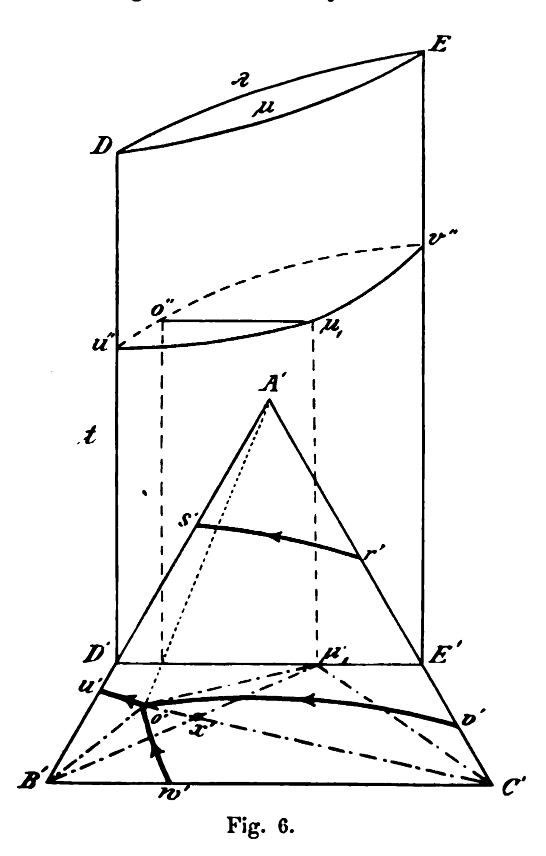


Fig. 6.

Aus dem Dargelegten geht hervor, dafs hier drei Typen von Abkühlungskurven vorkommen müssen:

1. Abkühlungskurven mit zwei Knicken und einem an dem zweiten Knick sich anschliefsenden Krystallisationsintervall.

2. Abkühlungskurven vom Typus 1 mit einem an das Intervall sich anschliefsenden Haltepunkt.

3. Abkühlungskurven vom Typus 2 mit einem zweiten Intervall, das sich an den Haltepunkt anschliefst. Den Typus 1 haben die Schmelzen aus den Gebieten $\mu_1'\,D'\,u'\,o'$, $B'\,o'\,u'$ und $C'\,E'\,\mu_1'$; den Typus 2 aus dem Gebiet $B'\,\mu_1'\,C'$; den Typus 3 aus dem Gebiet $B'\,o'\,\mu_1'$.

Zur Konstruktion der beiden Flächen der sekundären Krystallisation nach der primären der Mischkrystalle der Reihe $DE$ müssen wiederum in der $D'E'$—$t$-Ebene die Kurven $v''\mu_1$ und $\mu_1 u''$ gegeben sein, welche die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die mit den Schmelzen auf den Raumkurven $vo$ und $ou$ im Gleichgewicht sind. Die Konstruktion wird dann in derselben Weise ausgeführt, wie es für den vorigen Fall beschrieben wurde. Die vier Flächen der sekundären Krystallisation nach der primären von $B$ resp. $C$ sind auch hier Schraubenflächen, die in der bekannten Weise abgeleitet werden können. Die Bedeutung jeder einzelnen dieser sechs Flächen ist ohne weiteres verständlich.

Die Horizontalebene des nonvarianten Gleichgewichtes schneidet den Punkt $o$ und erstreckt sich über das Gebiet $B'o'\mu_1'C'$, welches die Zustandsfelder einschliefst, in welchen Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes $o$ auf den Abkühlungskurven der Schmelzen gefunden werden.

Um die Zeitenpyramide zu bestimmen, ist es notwendig, diejenige Konzentration zu ermitteln, für welche die Reaktion:

$$\text{Schmelze } o + C \rightleftarrows \mu_1 + B$$

bei der Temperatur des Punktes $o$ restlos zu Ende verläuft, denn für diese Schmelze mufs ja die Zeitdauer der Reaktion ihren Maximalwert erreichen und es wird sich daher der Scheitel der Pyramide über dieser Konzentration befinden. Die gesuchte Ausgangskonzentration ist der Schnittpunkt $x'$ der beiden Diagonalen $\mu_1'B'$ und $o'C'$ des unregelmäfsigen Viereckes $B'o'\mu_1'C'$. Das folgt aus der Bedeutung dieser beiden Diagonalen. Alle Schmelzen, deren Ausgangskonzentration durch einen Punkt der Diagonale $\mu_1'B'$ gegeben ist, haben das gemeinsam, dafs für sie während der Reaktion im Punkte $o$ alles primär oder sekundär ausgeschiedene $C$ restlos aufgebraucht wird zur Bildung von $\mu_1$. Im Gebiete $\mu_1'B'C'$ rechts von dieser Diagonale wird stets ein Überschufs von $C$ verbleiben, während links im Gebiete $B'o'\mu_1'$ nach der Reaktion im Punkte $o$ Schmelze übrigbleiben wird, die erst auf der Kurve $ou$ krystallisiert. Die gesuchte Zusammensetzung kann sich somit nur auf der Diagonale $B'\mu_1'$ befinden. Die Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die andere Diagonale $o'C'$ gegeben ist, gelangen durch die primäre Krystallisation von $C$ direkt in den Punkt $o$, ohne dafs sich aus ihnen zuvor primär oder sekundär $B$ oder $\mu$ abgeschieden hätten, d. h. die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Reaktions-

produkte. Die gesuchte Zusammensetzung mufs sich daher auch auf dieser Diagonale befinden und ist somit der Schnittpunkt $x'$ der beiden Diagonalen. Die Zeitenpyramide ist dadurch bestimmt: ihr Scheitelpunkt befindet sich über $x'$ und ihre Basis ist das unregelmäfsige Viereck $B' o' \mu_1' C'$.

**2. In der Reihe der Mischkrystalle der beiden Verbindungen *D* und *E* tritt eine Lücke auf.**

Es sind hierbei, wie bekannt, im Zweistoffsystem $DE$ zwei typische Fälle zu unterscheiden:

a) Die Reaktion bei der Temperatur des nonvarianten Punktes $q$ im System $DE$ verläuft nach der Gleichung:

$$\text{Schmelze } q \rightleftarrows \text{Mischkr. } m + \text{Mischkr. } n,$$

wo $m$ und $n$ die Endglieder der beiden Reihen der Mischkrystalle sind. Die $E$-reichere Reihe werden wir im folgenden kurz mit $\mu$ und die $D$-reichere mit $\nu$ bezeichnen.

Dieser Fall kann, wie wir sehen werden, als eine Kombination von Fall I und II, 1 angesehen werden. Im Trapez $D' E' C' B'$ sind, wie in Fall I, zwei nonvariante Punkte zu erwarten, von denen, der Einfachheit halber, wie dort angenommen werden möge, dafs sie Minimumpunkte der Temperatur sind. Wie dort, sind auch hier zwei Möglichkeiten vorhanden: mit der Schmelze von der Zusammensetzung $o_2'$ des einen nonvarianten Punktes können die Krystallarten $B$, $m_1$ und $n_1$ im Gleichgewicht sein ($m_1$ und $n_1$ sind bei dieser Temperatur die Endglieder der Reihen $\mu$ und $\nu$) — dann wird mit der Schmelze von der Zusammensetzung $o_3'$ des anderen nonvarianten Punktes ein Mischkrystall $\mu_3$ der Reihe $\mu$ mit $B$ und $C$ im Gleichgewicht sein. Oder es werden umgekehrt in $o_2$ — $B$, $C$ und ein Mischkrystall der Reihe $\nu$ und in $o_3$ — $C$ und zwei Endglieder der Reihen $\mu$ und $\nu$ krystallisieren.

Diese beiden Fälle sind natürlich ganz analog einander und wir werden uns auf die Betrachtung des ersten Falles beschränken, der auch der Fig. 7 zugrunde gelegt ist.

Da unserer Voraussetzung gemäfs $o_2$ und $o_3$ Minimumpunkte der Temperatur sind, so mufs die Kurve des univarianten Gleichgewichtes $o_2 o_3$, auf welcher gleichzeitig $\mu$ und $B$ krystallisieren, einen Maximalpunkt $p$ aufweisen. Auf der einen Seiten von diesem Punkt sinkt die Temperatur auf dieser Kurve zu $o_2$, auf der anderen

zu $o_3$ hin. Da im Punkte $p$, dem Maximalpunkt einer Kurve des univarianten Gleichgewichtes die Zusammensetzung der Schmelze während der Krystallisation sich nicht ändern kann, so mufs der

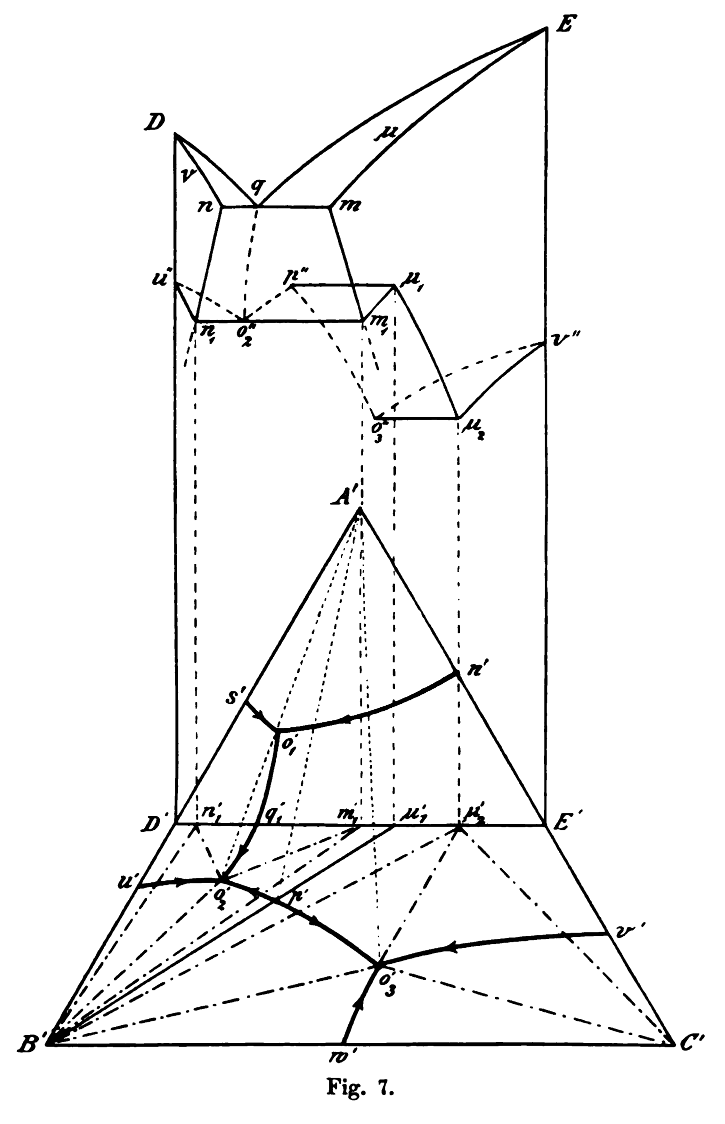



Fig. 7.

Mischkrystall, der mit der Schmelze $p$ im Gleichgewicht ist, sich mit $B'$ und $p'$ auf einer Geraden befinden; seine Zusammensetzung ist somit durch den Schnittpunkt $\mu_1'$ dieser Geraden mit $D'E'$ gegeben.

Alle diejenigen Schmelzen, deren Ausgangskonzentration durch einen Punkt der Geraden $\mu_1' B'$ gegeben war, werden, wenn alles krystallisiert ist, immer nur aus zwei Krystallarten von konstanter Zusammensetzung, aus $B$ und aus $\mu_1$ bestehen; in diesem Sinne ist der Schnitt $\mu_1' B'$—$t$ einem binären System vergleichbar, dessen eutektischer Punkt $p$ ist. Es darf dabei jedoch nicht vergessen werden, dafs anfangs während der primären Krystallisation auch Mischkrystalle anderer Zusammensetzung als $\mu_1'$ krystallisieren können und die Zusammensetzung der Schmelze sich daher zeitweilig auch aufserhalb der Geraden $\mu_1' B'$ befindet, was in einem echten binären System natürlich nie der Fall sein kann.

Durch den Schnitt $B' \mu_1'$ — $t$ wird das Trapez $D' E' C' B'$ in ein Dreieck $D' \mu_1' B'$ und ein Trapez $\mu_1' E' C' B'$ geteilt. Im Dreieck ist der Verlauf der Krystallisation ganz analog, wie im Dreieck $A' D' E'$, im Trapez dagegen wieder ganz analog wie in dem Trapez $D' E' C' B'$ in Fig. 5 bei lückenloser Mischbarkeit der beiden Verbindungen. Die ausgezogenen Kurven in der $D' E'$—$t$-Ebene (Fig. 7) geben uns die Zusammensetzung der Mischkrystalle, welche mit den Schmelzen auf den Raumkurven $u o_2$, $o_2 q$; $o_2 p o_3$ und $o_3 v$ koexistieren. Sie gestatten uns wiederum mit Hilfe der bereits mehrfach angewandten Konstruktion ein direktes Ablesen der Konzentration eines Mischkrystalls, welcher mit einer beliebigen Schmelze auf einer der genannten Raumkurven im Gleichgewicht steht. Auch können mit Hilfe dieser Kurven die Flächen der sekundären Krystallisation abgeleitet werden.

Auf eine Beschreibung der Details sämtlicher Zustandsfelder im Trapez $D' E' C' B'$ kann verzichtet werden, da die Bedeutung aller in Fig. 7 in dieses Trapez eingezeichneter Linien nach dem bisher dargelegten ohne weiteres klar ist. Dasselbe gilt auch für die Horizontalebenen des nonvarianten Gleichgewichtes und für die Zeitenpyramiden, die auf diesen Ebenen errichtet werden können.

b) Die Reaktion bei der Temperatur des nonvarianten Geichgewichtes im binären System $DE$ verläuft nach der Gleichung:

Schmelze $q$ + Mischkrystall $m$ $\rightleftarrows$ Mischkrystall $n$,

wo $m$ und $n$ wieder die Endglieder der beiden Reihen der binären Mischkrystalle sind, die mit der Schmelze $q$ im Gleichgewicht sind. — Die Mischkrystalle der $E$-reicheren Reihe sollen auch hier kurz mit $\mu$ und die der $D$-reicheren mit $\nu$ bezeichnet werden.

Im Gebiete des Trapezes $D'E'C'B'$ (vergl. Figur 8) müssen sich auch hier zwei ternäre nonvariante Punkte finden, in welchen je drei Krystallarten mit Schmelze und Dampf im Gleichgewicht

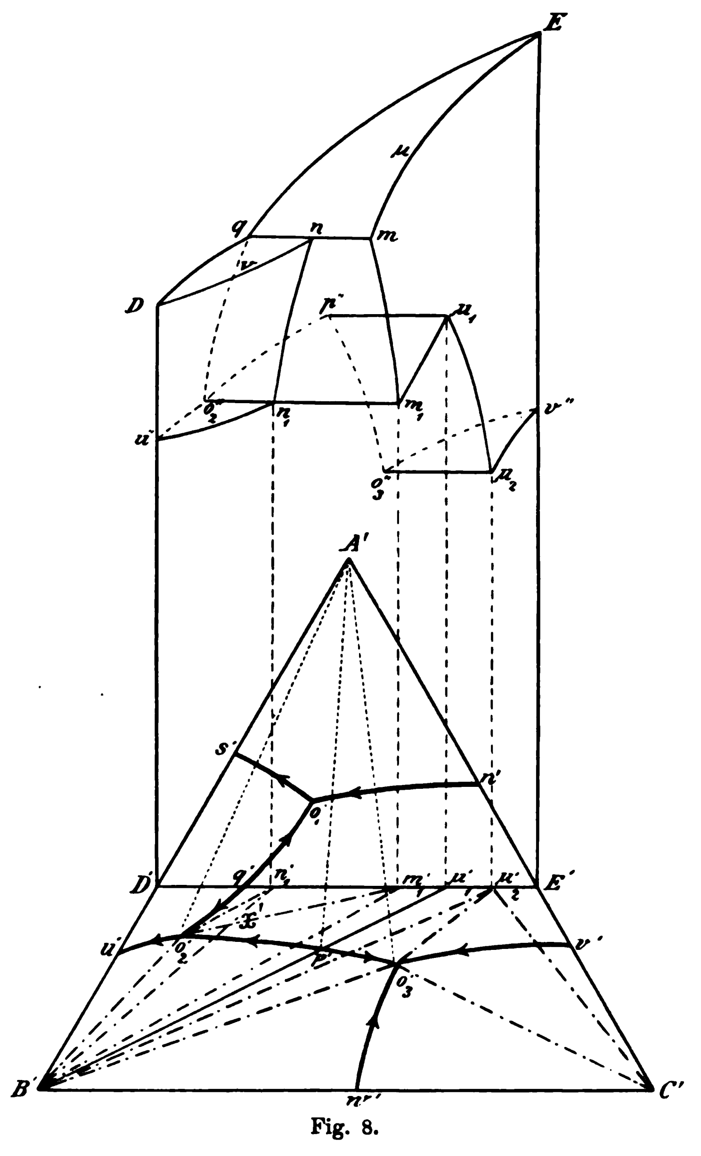



Fig. 8.

sind. In den einen dieser Punkte $o_3$ mündet die Kurve des univarianten Gleichgewichtes, auf welcher bei sinkender Temperatur die Reaktion zwischen den Endgliedern der Reihe $\mu$ und einem Teil

der Schmelze unter Bildung von Endgliedern der Reihe $v$ vor sich geht; diese Kurve beginnt natürlich im Punkte $q$ des binären Systems $DE$. Im Punkte $o_2$ beginnt die gleichzeitige Krystallisation von $B$ und das System wird dadurch nonvariant. Die Mischkrystalle, die mit den Schmelzen auf der Kurve $q o_2$ im Gleichgewicht stehen, seien durch die Kurven $m m_1$ und $n n_1$ gegeben, und $m_1$ und $n_1$ seien die Mischkrystalle, die der Schmelze $o_2$ entsprechen.

Die Reaktionen, die sich auf der Kurve $q o_2$ und im Punkte $o_2$ abspielen, lassen sich dann durch die folgenden Gleichungen wiedergeben:

1. auf der Kurve $q o_2$: Schm. $q o_2$ + Kryst. $m m_1$ $\rightleftarrows$ Kryst. $n n_1$,
2. im Punkte $o_2$: Schm. $o_2$ + Kryst. $m_1$ $\rightleftarrows$ Kryst. $n_1$ + Kryst. $B$.

Aus Gleichung 2 geht bereits hervor, dafs der Punkt $o_2$ sich aufserhalb des Dreieckes befinden mufs, dessen Ecken die drei festen Phasen $B$, $m_1$ und $n_1$ angeben, die mit der Schmelze von der Zusammensetzung $o_2'$ im Gleichgewicht sind. Der Punkt $o_2$ wird daher kein Minimumpunkt der Temperatur sein. Wenn alles primär oder sekundär ausgeschiedene $m_1$ umgesetzt und noch Schmelze vorhanden ist, so wird das System wieder univariant und die Schmelze ändert fortan ihre Zusammensetzung auf der Kurve $o_2 u$; die Temperatur sinkt und es krystallisieren gleichzeitig $v$ und $B$.

Mit der Schmelze $o_3$ von der Zusammensetzung des anderen ternären nonvarianten Punktes können dagegen sehr wohl drei feste Phasen im Gleichgewicht sein, die die Ecken eines Dreieckes bilden, innerhalb dessen dieser Punkt gelegen ist. Wenn wir diese Annahme machen, so wird im Punkte $o_3$ sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:

$$\text{Schmelze } o_3 \rightleftarrows \text{Kryst. } C + \text{Kryst. } B + \text{Kryst. } \mu_2,$$

wo $\mu_2$ ein Mischkrystall der Reihe $\mu$ ist, der mit der Schmelze $o_3$ im Gleichgewicht steht.

Der Punkt $o_3$ ist demnach ein Minimumpunkt der Temperatur und $o_2 o_3$, die Gleichgewichtskurve der $\mu$-Krystalle mit $B$, wird aufserdem einen Maximalpunkt $p$ aufweisen. Während der Krystallisation im Punkte $p$ ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze nicht und es kann daher dieser Punkt im selben Sinne, wie im vorigen Fall (vergl. S. 383), als der eutektische Punkt des binären Systems $B\mu_1$ angesehen werden, wo $\mu_1$ der Mischkrystall der Reihe $\mu$ ist, der mit der Schmelze $p$ im Gleichgewicht ist. Dieser Schnitt teilt vom

Trapez $D'E'C'B'$ ein anderes Trapez $m_1'E'C'B'$ ab, das ganz analog dem mit denselben Buchstaben bezeichneten des vorigen Falles ist. Die Gestalt der Abkühlungskurven, die Zustandsfelder usw. im Dreieck $B'D'\mu_1'$ sind in derselben Weise herzuleiten, wie im Dreieck $A'D'E'$.[1] Es sei nur noch hervorgehoben, daſs hier die auf der Ebene des nonvarianten Gleichgewichtes zu errichtende Zeitenpyramide das unregelmäſsige Viereck $B'm_1'n_1'o_2'$ zur Basis hat, und daſs ihr Scheitelpunkt sich über dem Schnittpunkt $x'$ der beiden Diagonalen dieses Viereckes befindet.

## Spezieller Teil.

### Einleitung.

Die ternären Legierungen von Blei, Magnesium und Zinn sind bisher noch nicht untersucht worden, wohl aber finden sich zuverlässige Angaben über die drei binären Systeme. Die Legierungen von Blei und Magnesium und von Zinn und Magnesium sind kürzlich von Grube[2] und von Kurnakow und Stepanow[3] in bester Übereinstimmung sowohl thermisch als mikroskopisch untersucht worden. Über die Legierungen von Blei und Zinn existiert eine groſse Anzahl von Arbeiten, aus der Zahl derer das in sorgfältigster Weise von Kapp[4] ausgearbeitete Zustandsdiagramm hervorgehoben sein mag.

Die Diagramme dieser drei binären Systeme finden sich wiedergegeben in Fig. 9 auf S. 387. Sie sind in dem Maſsstabe der Projektionsfigur Fig. 10 des ternären Systems und der Schnittdiagramme, die sich auf diese Projektionsfigur beziehen, umgezeichnet worden. Die Konzentrationen in diesen Figuren sind in Gewichtsprozenten angegeben. Das Raumdiagramm des ternären Systems (Fig. 12 und Fig. 13) ist dagegen in Atomprozenten konstruiert worden. Die Einheitlichkeit der Darstellung leidet natürlich, wenn bald Gewichts- bald Atomprozente gewählt werden; es muſste jedoch

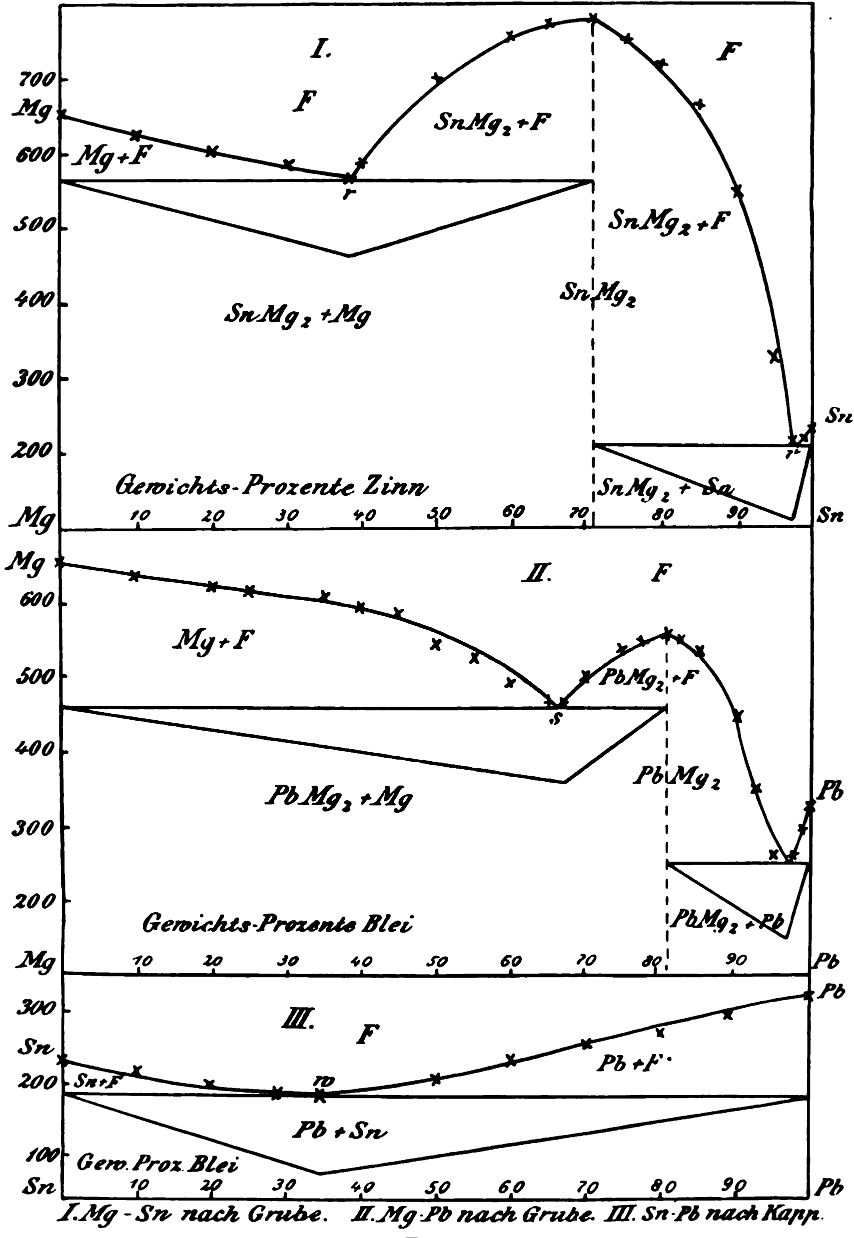
[1] Vergl. die auf S. 367, Anmerkg. 1, zitierte Mittlg., II. Kap., II, 2, S. 279.

[2] *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 117; **46** (1905), 76.

[3] Mitteilungen aus d. chem. Laboratorium d. Bergakademie St. Petersburg 1905 (russisch).

[4] Dissertation, Königsberg 1901. Verschiedentlich, so auch neuerdings wieder von Stoffel, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 137, ist, entgegen anderen Ansichten, behauptet worden, daſs Zinn und Blei Mischkrystalle, wenn auch in sehr beschränktem Maſse miteinander bilden. Jedoch geht aus der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit dieser Legierungen hervor, daſs Mischkrystalle in diesem System nicht vorkommen; vergl. Guertler, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 397.

diese Darstellungsweise beibehalten werden, weil sonst entweder einige Schnittdiagramme oder das Raummodell unübersichtlich geworden wären.




I. Mg - Sn nach Grube. II. Mg-Pb nach Grube. III. Sn-Pb nach Kapp.
Fig. 9.

Was die Versuchsanordnung anbetrifft, so war sie im wesentlichen dieselbe, wie sie von GRUBE in seiner Arbeit: Über einige Magnesiumverbindungen"[1] beschrieben ist. Es sei nur bemerkt, dafs stets ein gleiches Volum (= 5.7 ccm) der Metalle abgewogen wurde.

Alle Temperaturangaben in Figuren, Tabellen und Text beziehen sich auf die Skala des Luftthermometers.

## Die thermische Untersuchung.

### I. Versuchsreihe.

Tabelle 1.

| Nr. d. Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Konzentrationen in Atom-% | | | Temp. d. Beg. d. Krystall. in ° | Temp. des Wendepunkts in ° | Diff. zw. Temp. d. Beg. d. Kryst. u. Temp. d. Wp. i. ° | Temp. des Haltepunkts in ° | Zeitd. d. Kryst. bei d. Temp. d. Haltep. in Sek. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | | | | | |
| 1 | 29.05 | 70.95 | — | 66.7 | 33.3 | — | 783 | — | — | — | — |
| 2 | 27.6 | 60.0 | 12.4 | 66.8 | 29.7 | 3.5 | 766 | 741 | 25 | — | — |
| 3 | 24.7 | 40.0 | 35.3 | 66.7 | 22.1 | 11.2 | 742 | 689 | 53 | — | — |
| 4 | 24.4 | 37.8 | 37.8 | 66.7 | 21.2 | 12.1 | 735 | 686 | 49 | — | — |
| 5 | 23.0 | 28.0 | 49.0 | 66.7 | 16.6 | 16.7 | 742 | 661 | 81 | — | — |
| 6 | 22.2 | 20.0 | 57.8 | 67.1 | 12.4 | 20.5 | 695 | — | — | 575 | 50 |
| 7 | 21.4 | 15.0 | 63.6 | 66.9 | 9.7 | 23.4 | 683 | — | — | 570 | 75 |
| 8 | 20.7 | 10.0 | 69.3 | 66.9 | 6.7 | 26.4 | 644 | — | — | 570 | 110 |
| 9 | 20.5 | 9.7 | 69.8 | 66.8 | 6.4 | 26.8 | 644 | — | — | 571 | 115 |
| 10 | 19.8 | 5.0 | 75.2 | 66.8 | 3.4 | 29.8 | 622 | — | — | 572 | 185 |
| 11 | 19.5 | 2.5 | 78.0 | 66.8 | 1.8 | 31.4 | 588 | — | — | 567 | 200 |
| 12 | 19.06 | — | 80.94 | 66.7 | — | 33.3 | 551 | — | — | — | — |

Die bei der Aufnahme der Abkühlungskurven von Schmelzen, deren Zusammensetzung sich im Schnitt $SnMg_2$ ⟷ $PbMg_2$ befindet, erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 und dem Schnittdiagramm Fig. 11 zusammengestellt. Die Zahlen auf der Konzentrationsachse dieses Diagramms geben die Nummern der Schmelzen an und finden sich sowohl in der in demselben Mafsstab gezeichneten Projektionsfigur Fig. 10 als auch in der Tabelle 1. Diese Darstellungsweise der Konzentrationen ist auch für alle übrigen Schnitte angewandt worden.

[1] Dissertation, Göttingen 1906.

Aus dem Diagramm Fig. 11 ersieht man, daſs der Schnitt $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$ sich als ein binäres System ansehen läſst, dessen Komponenten diese beiden Verbindungen sind.

Die Verbindung $SnMg_2$ bildet mit der Verbindung $PbMg_2$ zwei Reihen von Mischkrystallen, zwischen denen eine Lücke in der

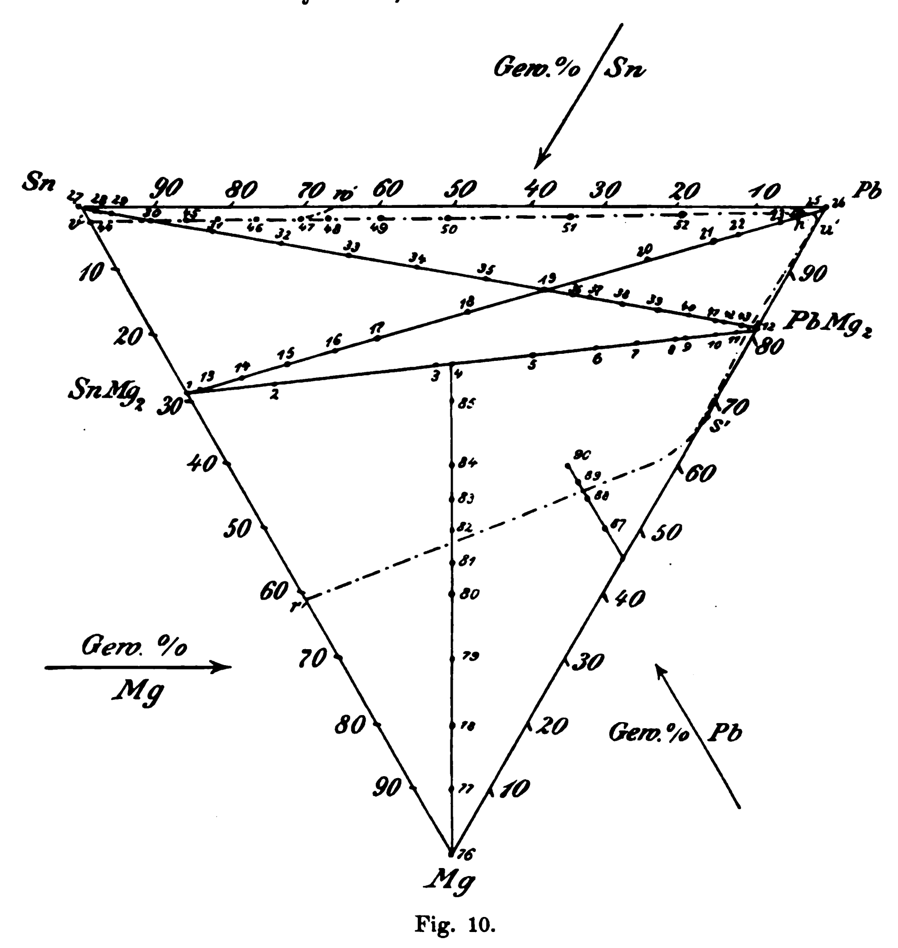



Fig. 10.

Mischbarkeit auftritt. Die Mischkrystalle der $SnMg_2$-reicheren Reihe sollen im folgenden kurz mit $\alpha$, die der $PbMg_2$-reicheren Reihe mit $\beta$ bezeichnet werden.

Längs der Kurve $Eq$ (Fig. 11) werden primär $\alpha$-Krystalle aus der Schmelze abgeschieden, deren Zusammensetzung sich auf der Kurve $E\alpha_1$ ändert.

Bei 570° vollzieht sich bei der Abkühlung die reversible Reaktion:

Mischkrystall $\alpha_1$ + Schmelze $q \rightleftarrows$ Mischkrystall $\beta_1$.

Die Zeitdauer dieser Reaktion wird im Punkte $\alpha_1$ bei einer Konzentration von etwa 22 Gewichtsprozent Mg, 21 % Sn und 57 % Pb (oder in Atomprozenten: 66.7 % Mg, 13 % Sn und 20.3 % Pb) gleich Null. Dieser Zusammensetzung entspricht der bei 570° gesättigte Mischkrystall $\alpha_1$ der Reihe $\alpha$. Die Zusammensetzung der Schmelze, die mit diesem Mischkrystall und dem Endgliede der Reihe $\beta$ bei

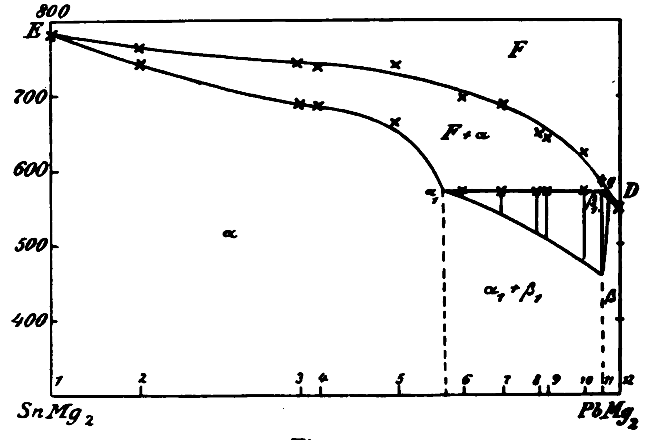



Fig. 11.

570° im Gleichgewicht steht, wird gefunden durch Extrapolation der Kurve $Eq$ bis zum Schnittpunkt $q$ mit der Horizontalen des nonvarianten Gleichgewichts $\alpha_1\, q$; darnach ist die Konzentration der Schmelze $q$ etwa 19.3 Gewichtsprozent Mg, 1.2 % Sn und 79.5 % Pb (gleich 66.7 Atomprozent Mg, 0.9 % Sn und 32.4 % Pb).

Zu einer genauen Bestimmung der Konzentration des Endgliedes $\beta_1$ der Reihe $\beta$ konnte die Beobachtung der Zeitdauer der Reaktion bei 570° nicht benutzt werden, da sich $\beta_1$ in unmittelbarer Nähe von $q$ befindet. Das Konzentrationsgebiet der primären Ausscheidung der $\beta$-Krystalle ist im Gegensatz zu dem der $\alpha$-Krystalle nur ein sehr eng begrenztes. Dafs es eine Reihe $\beta$ tatsächlich gibt, geht jedoch mit Sicherheit schon aus dem Umstande hervor, dafs der Schmelzpunkt der Verbindung $PbMg_2$ (551°) durch geringen Zusatz von $SnMg_2$ erheblich erhöht wird: die Schmelze $q$ krystallisiert bereits bei einer 19° höher liegenden Temperatur (570°) als die Verbindung $PbMg_2$.

Dafs die beiden Verbindungen $SnMg_2$ und $PbMg_2$ isomorph sind, war von vornherein zu erwarten, da ihre Formeln vom selben Typus

sind, und Blei und Zinn im periodischen System in einer natürlichen Gruppe benachbarte Elemente sind.

**Beschreibung des Raumdiagramms.**

Aufser dem eben beschriebenen besonders wichtigen Schnitt, wurde noch eine gröfsere Anzahl von anderen Schnitten untersucht.



Fig. 12.

Hierbei ergab es sich, dafs aufser $\alpha$- und $\beta$-Krystallen, den Verbindungen $SnMg_2$ und $PbMg_2$ und den reinen Komponenten Blei, Magnesium und Zinn im ganzen ternären System keine weiteren festen Phasen auftreten. Es kann daher bereits jetzt eine Übersicht über den Verlauf der Krystallisation im ternären System gegeben werden. Die Beweise für die Richtigkeit der hierbei dargelegten Auffassung werden später bei der Besprechung der einzelnen Schnitte gegeben werden.

Fig. 12 ist das Photogramm des aus Gips angefertigten Raummodells, welches sich, wie bereits erwähnt, auf Atomprozente bezieht.

In Fig. 13 sind die wichtigsten Linien dieses Raummodells perspektivisch gezeichnet worden. Beide Figuren veranschaulichen die verschiedenen Flächen der primären Krystallisation und die Kurven des univarianten Gleichgewichts, die diese Flächen begrenzen.

Auf der Fläche *Mg* — *rs* (Fig. 13) krystallisiert primär reines Magnesium, auf der Fläche *v* — $SnMg_2$ — *rsqupov* krystallisieren $\alpha$-Krystalle, auf *uqsu* $\beta$-Krystalle; reines Blei krystallisiert auf der Fläche *Pb* — *upow* und reines Zinn auf *Sn* — *vow*. Auf den Grenzkurven dieser Flächen *rs*, *vo*, *wo* und *opu* krystallisieren zwei Krystallarten gleichzeitig aus den Schmelzen, und zwar auf *rs* $\alpha$-Krystalle und Magnesium, auf *vo* $\alpha$ und Zinn, auf *wo* Blei und Zinn und auf *opu* $\alpha$ und Blei.

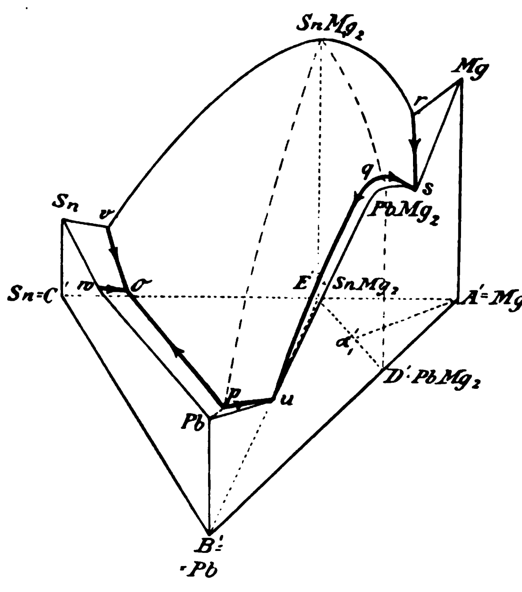



Fig. 13.

Die Kurve *opu* weist im Punkte *p* ein Maximum der Temperatur auf; mit einer Schmelze von der Zusammensetzung dieses Punktes befindet sich ein $\alpha$-Krystall und Blei im nonvarianten Gleichgewicht.

Auf der Grenzkurve *squ* reagieren die primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle mit der Schmelze unter Bildung von $\beta$-Krystallen nach der Gleichung:

$$\alpha\text{-Krystalle} + \text{Schmelze } squ \rightleftarrows \beta\text{-Krystalle}.$$

*q* ist hier wiederum ein Maximalpunkt der Temperatur; mit einer Schmelze von der Zusammensetzung dieses Punktes befindet sich der Mischkrystall $\alpha_1$ der Reihe $\alpha$ und $\beta_1$ der Reihe $\beta$ im nonvarianten Gleichgewicht.

Im Punkte *s* schneiden sich die drei Flächen der primären Krystallisation von Magnesium, $\alpha$- und $\beta$-Krystallen. Da dieser

Punkt dem eutektischen Punkt des binären Systems $PbMg_2$—Mg sehr nahe liegt, ja praktisch mit ihm zusammenfällt, so kommt die Grenzkurve der Flächen der primären Ausscheidung von Magnesium und von $\beta$-Krystallen in Fortfall; eine solche Kurve würde der gleichzeitigen Krystallisation dieser beiden Krystallarten bei sinkender Temperatur entsprochen haben.

Was die Konzentration der Endglieder der beiden Reihen der Mischkrystalle anbetrifft, die mit der Schmelze $s$ und mit Magnesium im Gleichgewicht sind, so ergab die Untersuchung, daſs von diesen beiden Mischkrystallen der $\alpha$-Krystall von $\alpha_1$ und der $\beta$-Krystall von der reinen Verbindung $PbMg_2$ sich nicht wesentlich unterscheidet.

Im Punkte $o$ stoſsen die drei Flächen der primären Krystallisation von Zinn, Blei und $\alpha$-Krystallen zusammen; dieser Punkt des nonvarianten Gleichgewichts ist ein Minimumpunkt der Temperatur und es krystallisieren daher aus der Schmelze $o$ die genannten drei Krystallarten gleichzeitig bei konstanter Temperatur.

Im Punkte $u$ schneiden sich die drei Flächen der primären Krystallisation von $\alpha$, $\beta$ und Blei; da in diesen Punkt die Kurve $qu$ mündet, auf der aus Krystallen der $\alpha$-Reihe und Schmelzen $qu$ Krystalle der $\beta$-Reihe gebildet werden, so muſs die Reaktion bei der Temperatur des Punktes $u$ sich durch die Gleichung:

$$\alpha + \text{Schmelze } u \rightleftarrows \beta + \text{Pb}$$

ausdrücken lassen. Demnach dürfte der Punkt $u$ kein Temperaturminimum vorstellen und von ihm aus müſste eine Gleichgewichtskurve zu dem eutektischen Punkt des binären Systems Pb—$PbMg_2$ zu tieferen Temperaturen hinablaufen; nun liegt jedoch auch hier der genannte eutektische Punkt dem Punkte $u$ sehr nahe, so daſs auch hier die Grenzkurve, auf der Blei und $\beta$ gleichzeitig krystallisieren, in Fortfall kommt.

Was die Zusammensetzung der $\alpha$-Krystalle anbetrifft, die auf den Grenzkurven $vo$ und $opu$ gleichzeitig mit reinem Zinn resp. mit reinem Blei krystallisieren, so ergab die Untersuchung, daſs die Mischbarkeit der beiden Verbindungen $SnMg_2$ und $PbMg_2$ bei den Temperaturen dieser beiden Kurven praktisch gleich Null geworden ist; der $\alpha$-Krystall ist also hier die reine Verbindung $SnMg_2$. Ebenso unterscheidet sich die Zusammensetzung des $\beta$-Krystalls, der mit der Schmelze $u$ im Gleichgewicht steht, kaum mehr von der reinen Verbindung $PbMg_2$. Auf der Grenzkurve $qu$ ändert sich demnach

die Konzentration der $\alpha$-Krystalle von $\alpha_1$ bis zu reinem $SnMg_2$ und der $\beta$-Krystalle von $\beta_1$ bis zu reinem $PbMg_2$.

Die Konzentrationen und Temperaturwerte der wichtigsten Punkte des in Fig. 13 dargestellten ternären Systems sind in Tabelle 2 zusammengefafst.

Tabelle 2.

| Bezeichnung in Fig. 13 | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Konzentrationen in Atom-% | | | Schmelztemperatur in ° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | |
| *Mg* | 100 | — | — | 100 | — | — | 651 |
| *r* | 39 | 61 | — | 75.7 | 24.3 | — | 565 |
| $SnMg_2$ | 29.05 | 70.95 | — | 66.7 | 33.3 | — | 783 |
| *q* | 19.3 | 1.2 | 79.5 | 66.7 | 0.9 | 32.4 | 570 |
| $PbMg_2$ | 19.06 | — | 80.94 | 66.7 | — | 33.3 | 551 |
| *s* | 33.0 | — | 67.0 | 80.7 | — | 19.3 | 467 |
| $\alpha_1$ | 22.0 | 21.0 | 57.0 | 66.7 | 13.0 | 20.3 | — |
| *U* | 3.0 | — | 97.0 | 20.8 | — | 79.2 | 248 |
| *Pb* | — | — | 100 | — | — | 100 | 327 |
| *p* | 1.0 | 2.5 | 96.5 | 7.8 | 4.0 | 88.2 | 300 |
| *w* | — | 65.5 | 34.5 | — | 76.8 | 23.2 | 189 |
| *o* | 1.5 | 68.5 | 30.0 | 7.9 | 73.6 | 18.5 | 166 |
| *Sn* | — | 100 | — | — | 100 | — | 231.5 |
| *v* | 2.5 | 97.5 | — | 11.1 | 88.9 | — | 209 |

Nach dem Gesagten ist es leicht, sich eine Vorstellung zu machen über die Lage und Ausdehnung der Flächen der zweiten Knicke, der Horizontalebenen der ternären nonvarianten Gleichgewichte und der Zeitenpyramiden, die auf diesen Ebenen konstruiert werden können. Unterhalb der Flächen der primären Krystallisation der reinen Komponenten, d. h. von Magnesium, Blei und Zinn liegen die bekannten Schraubenflächen der sekundären Krystallisation, die immer auftreten, wenn primär eine reine Komponente krystallisiert. Sie werden erhalten, indem man die Erzeugenden parallel zur Basis des Prismas auf den Vertikalachsen der Komponenten *Mg A'*, *Pb B'* und *Sn C'* und auf den Raumkurven *rs*, *upo*, *ow* und *ov* gleiten läfst. Diese Flächen entsprechen der sekundären Krystallisation von Magnesium neben $\alpha$-Krystallen nach der primären von Magnesium; von Blei neben $SnMg_2$ und von Blei neben Zinn nach der primären von Blei; von Zinn neben Blei und von Zinn neben $SnMg_2$ nach der primären von Zinn. Die beiden Flächen der sekundären Krystallisation von Magnesium neben $\beta$ nach der primären von

Magnesium und von Blei neben $PbMg_2$ nach der primären von Blei kommen in Fortfall, da, wie wir sahen, die beiden ternären nonvarianten Punkte *s* und *u* mit den eutektischen Punkten des binären Systems Pb—Mg zusammenfallen.

Die Fläche der sekundären Krystallisation von Magnesium neben $\alpha$, nach der primären von $\alpha$ und die Fläche der Reaktion der primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle mit der Schmelze unter Bildung von $\beta$-Krystallen sind Regelflächen, die erhalten werden beim Gleiten der Erzeugenden parallel zur Basis des Prismas auf den Kurven *rs* und *qs* und den in der $D'E'$—$t$-Ebene gelegenen Kurven, welche die Zusammensetzung der Mischkrystalle angeben, die auf diesen Raumkurven mit den Schmelzen im Gleichgewicht sind. Alle weiteren Flächen zweiter und darauffolgender Knicke, die, wie gezeigt wurde,[1] im Konzentrationsgebiet des Dreiecks $E'D'A'$ auftreten können, fallen hier fort, wiederum weil im gegebenen Fall der ternäre nonvariante Punkt *s* mit dem eutektischen Punkt des binären Systems $PbMg_2$—Pb zusammenfällt.

Auch im Konzentrationsgebiet des Trapezes $B'D'E'C'$ gibt es eine Regelfläche, die der Reaktion zwischen primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystallen mit den Schmelzen *qu* unter Bildung von $\beta$-Krystallen entspricht. Sie wird in ganz analoger Weise konstruiert wie die entsprechende Fläche im Konzentrationsgebiet des Dreiecks $A'D'E'$.

Die übrigen Flächen der sekundären Krystallisation im Gebiete des Trapezes sind jedoch Schraubenflächen, obwohl primär keine reinen Komponenten, sondern $\alpha$-Krystalle ausgeschieden werden. Dieses folgt aus dem Umstand, dafs auf den Grenzkurven *vo* und *opu* keine Mischkrystalle, sondern reines $SnMg_2$ gleichzeitig mit Zinn resp. mit Blei krystallisiert. Diese Schraubenflächen werden jedoch nur dann ihre regelmäfsige Gestalt besitzen, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit genügend grofs ist, d. h. wenn immer vollständiges Gleichgewicht zwischen den Mischkrystallen in allen ihren Teilen und der Schmelze besteht. Die Untersuchung zeigte, dafs diese Bedingung im allgemeinen erfüllt war; nur wenn die Ausgangskonzentration sich unweit vom Schnitt $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$ befand und daher die Menge der bei hohen Temperaturen ausgeschiedenen Mischkrystalle sehr grofs war im Verhältnis zu der Menge der Schmelze, die erst bei tieferen Temperaturen krystallisierte, stellte sich dieses Gleichgewicht nicht vollständig ein. Das konnte jedoch

---

[1] Vergl. II. Kap. II 2, Seite 279 u. f. der auf Seite 367 zitierten Mitteilung.

anders auch gar nicht erwartet werden, zumal wenn man bedenkt, dafs die primär ausgeschiedenen Krystalle reicher an Magnesium und daher spezifisch viel leichter sind als die blei- und zinnreiche Schmelze und daher Saigerung auch bei gutem Rühren gar nicht zu vermeiden war.

Im ternären System treten drei Horizontalebenen des nonvarianten Gleichgewichts auf, entsprechend den drei nonvarianten Punkten *o*, *u* und *s*. Die Horizontalebene, die den Punkt *o* schneidet, erstreckt sich über das Konzentrationsgebiet des Dreiecks $C'E'B'$. Denn in *o* krystallisieren, wie wir sahen, Blei, Zinn und die Verbindung $SnMg_2$. Trägt man durch Senkrechte die Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur des Punktes *o* auf diese Ebene auf, so wird eine Pyramide erhalten, deren Scheitelpunkt sich über *o* befindet und deren Basis das genannte Dreieck ist. Da mit der Schmelze *u* ebenfalls keine Mischkrystalle, sondern reines $SnMg_2$, reines $PbMg_2$ und Blei im Gleichgewicht sind und der Punkt *u* aufserdem mit dem eutektischen Punkt des binären Systems $Pb—PbMg_2$ zusammenfällt, so wird auch hier die Ebene des nonvarianten Gleichgewichts sich über das ganze Gebiet des Dreiecks $B'E'D'$ erstrecken müssen. Der stumpfe Winkel des unregelmäfsigen Vierecks, welches nach dem im allgemeinen Teil Gesagten hier zu erwarten ist, wird im gegebenen Fall gleich zwei Rechten, das Viereck dadurch zum Dreieck und der Schnittpunkt der beiden Diagonalen des Vierecks fällt mit dem Punkt *u* zusammen. Die Basis der Zeitenpyramide ist somit das Dreieck $B'E'D'$ und ihr Scheitel befindet sich über *u*.

Die dritte Horizontalebene, die durch den Punkt *s* gelegt ist, erstreckt sich jedoch nicht über das ganze Gebiet des Dreiecks $E'D'A'$, sondern nur über einen Teil desselben, das Dreieck $A'\alpha_1'D'$; denn mit der Schmelze *s* sind, wie wir sahen, im Gleichgewicht die drei festen Phasen: Magnesium, der Mischkrystall $\alpha_1$ und ein Mischkrystall der Reihe $\beta$, der in seiner Zusammensetzung der reinen Verbindung $PbMg_2$ jedenfalls sehr nahesteht. Das Maximum der Zeitdauer wird dadurch praktisch auch etwa über dem Punkt *s* gefunden. — In dem Konzentrationsbereich des Dreiecks $A'\alpha_1'E'$ werden somit keine Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes *s* auf den Abkühlungskurven beobachtet.

## II. Versuchsreihe.

Nach dem soeben Dargelegten befindet sich die reine Verbindung $SnMg_2$ und reines Blei mit einer Schmelze von der

Tabelle 3.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% Mg | Gewichts-% Sn | Gewichts-% Pb | Atom-% Mg | Atom-% Sn | Atom-% Pb | Temp. d. Beginns d. Kryst. in ° | Sekundäre Krystallisation Temp. in ° | Sekundäre Krystallisation Zeitdauer in Sek. | Tertiäre Krystallisat. Temp. in ° | Tertiäre Krystallisat. Zeitdauer in Sek. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 29.05 | 70.95 | — | 66.7 | 33.3 | — | 783 | — | — | — | — |
| 13 | 28.8 | 70.0 | 1.2 | 66.6 | 33.1 | 0.3 | 776 | — | — | — | — |
| 14 | 26.7 | 65.0 | 8.3 | 65.2 | 32.5 | 2.3 | 762 | — | — | 162 | 50 |
| 15 | 24.7 | 60.0 | 15.3 | 63.7 | 31.7 | 4.6 | 753 | — | — | 161 | 95 |
| 16 | 22.5 | 55 | 22.5 | 61.8 | 30.9 | 7.3 | 735 | 189 | — | 160 | (30) |
| 17 | 20.6 | 50.0 | 29.4 | 60.1 | 29.8 | 10.1 | 722 | 267 | — | — | — |
| 18 | 16.6 | 40.0 | 43.4 | 55.5 | 27.4 | 17.1 | 676 | 290 | 30 | — | — |
| 19 | 13.0 | 31.5 | 55.5 | 50.0 | 24.9 | 25.1 | 644 | 297 | 65 | — | — |
| 20 | 8.4 | 20.0 | 71.6 | 40.2 | 19.5 | 40.3 | 540 | 302 | 90 | — | — |
| 21 | 5.0 | 12.5 | 82.5 | 29.0 | 14.8 | 56.2 | 493 | 303 | 135 | — | — |
| 22 | 4.2 | 10.0 | 85.8 | 25.7 | 12.5 | 61.8 | 474 | 300 | 145 | — | — |
| 23 | 2.0 | 5.0 | 93.0 | 14.3 | 7.4 | 78.3 | 373 | 299 | 210 | — | — |
| 24 | 1.2 | 2.8 | 96.0 | 9.2 | 4.4 | 86.4 | 350 | 299 | 220 | — | — |
| 25 | 1.0 | 2.5 | 96.5 | 7.8 | 4.0 | 88.2 | 300 | 300 | 235 | — | — |
| 26 | — | — | 100 | — | — | 100 | 327 | — | — | — | — |

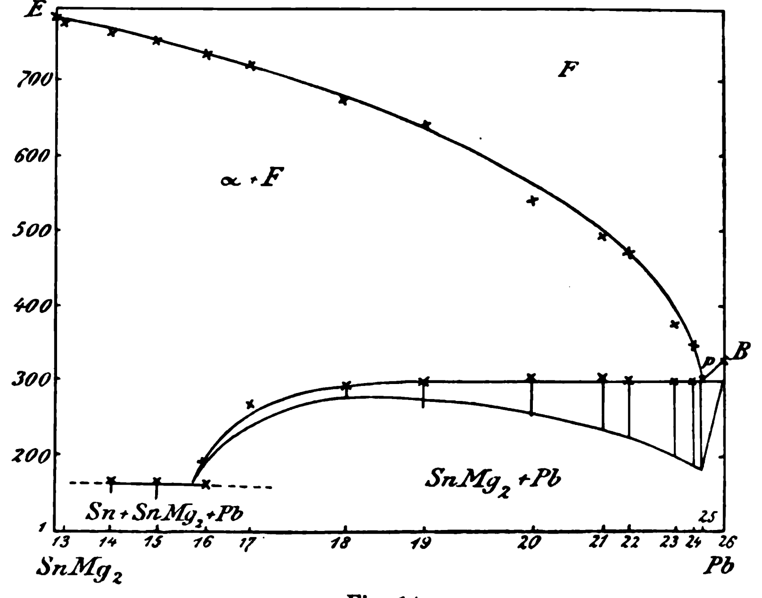



Fig. 14.

Zusammensetzung $p$, dem Maximalpunkte auf der Kurve des univarianten Gleichgewichts $op\,u$ (Fig. 13) im nonvarianten Gleichgewicht. Wenn nun aus einer Schmelze aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $SnMg_2 \longleftrightarrow Pb$ primär Mischkrystalle der Reihe $\alpha$ ausgeschieden werden, so müfste im Falle eines vollständigen Umsatzes zwischen den Mischkrystallen und der Schmelze während der Krystallisation das Ende derselben stets in ein und demselben Punkte, im Punkte $p$, stattfinden. Das Endprodukt der Krystallisation müfste demnach stets aus einem Konglomerat von reinem $SnMg_2$ und Blei bestehen. Bei der Temperatur des Punktes $p$ müfste ferner auf den Abkühlungskurven aller Schmelzen in der Zusammensetzung dieses Schnittes ein Haltepunkt auftreten, dessen maximale Zeitdauer für eine Anfangskonzentration $p$ beobachtet werden müfste. Gleich Null dürfte diese Zeitdauer erst bei reinem $SnMg_2$ und reinem Blei werden.

Aus dem in Fig. 14 widergegebenen Diagramm des Schnittes $SnMg_2 \longleftrightarrow Pb$ sieht man jedoch, dafs die den Punkt $p$ schneidende Horizontale sich nicht über das ganze Konzentrationsgebiet dieses Schnittes erstreckt. Von einer bestimmten Konzentration an verschwindet die Horizontale, es tritt eine nach unten gekrümmte Fortsetzung derselben auf, die schliefslich auf eine zweite Horizontale trifft. Die Temperatur derselben ist die des ternären nonvarianten Punktes $o$ (Fig. 13) und es wurden bei derselben von nun an ebenfalls kurze Haltepunkte beobachtet.

Ein solches Erstarrungsbild läfst sich zwanglos erklären, wenn man unvollständigen Umsatz zwischen Schmelze und Mischkrystallen annimmt. Denn gerade in dem Konzentrationsgebiet, in welchem die geschilderte Abnormität auftritt, unterscheiden sich die Schmelzen in ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig von den Schmelzen aus dem Schnitt $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$. Infolgedessen krystallisiert der gröfste Teil der Schmelzen bei relativ hohen Temperaturen in Gestalt von $\alpha$-Krystallen, die viel $PbMg_2$ im festen Zustande gelöst enthalten. Nur ein sehr geringer Teil der Schmelze ist bei etwa 700° noch nicht krystallisiert. Es ist daher nicht erstaunlich, dafs sich das Gleichgewicht nicht mehr vollkommen einstellt. Das Resultat hiervon ist dasselbe, als ob ein Teil der primär krystallisierten festen Phase ganz aus dem System ausscheidet: die Gesamtkonzentration der noch reagierenden Phasen verschiebt sich zur Zinnecke hin. Auf diese Weise gelangen die Schmelzen aus dem Schnitt $SnMg_2 \longleftrightarrow Pb$ hinaus und zum Schlufs in den ternären nonvarianten

Punkt *o*; bei größerem Bleigehalt der Ausgangsschmelze wird die Kurve *op* (Fig. 13) der sekundären Krystallisation getroffen, und zwar natürlich bei wachsendem Gehalt an Blei bei immer höheren Temperaturen. Schließlich hat die Menge der primären Krystallisation bei hoher Temperatur soweit abgenommen, daß bei mittleren Temperaturen noch genügend Schmelze vorhanden ist, damit sich das Gleichgewicht einstellen kann. Von nun an gelangt die Zusammensetzung der Schmelze in den Punkt *p*. Die Krystallisation der noch bleireicheren Schmelzen verläuft jetzt in ganz normaler Weise, wie sie oben beschrieben wurde.

Die Feststellung der Koordinaten des Punktes *p* ($t = 300^{\circ}$; Gewichtsprozente: Pb 96.5, Sn 2.5, Mg 1.0; Atomprozente: Pb 88.2, Sn 4.0 und Mg 7.8) war das wichtigste Ergebnis dieser Versuchsreihe.

## III. Versuchsreihe.

Tabelle 4.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Konzentrationen in Atom-% | | | Temp. des Beginns d. prim. Krystallis. in ° | Temp. des Beginns d. sek. Krystallis. in ° | Tertiäre Krystallisat. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | | | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
| 27 | — | 100 | — | — | 100 | — | 231.5 | — | — | — |
| 28 | 0.5 | 97.5 | 2.0 | 2.4 | 96.4 | 1.2 | 212 | — | 171 | (10) |
| 29 | 1.0 | 95.0 | 4.0 | 4.8 | 93.0 | 2.2 | 208 | 189 | 166 | 20 |
| 30 | 2.0 | 90.0 | 8.0 | 9.3 | 86.3 | 4.4 | — | 189 | 167 | 95 |
| 31 | 3.7 | 80.0 | 16.3 | 16.8 | 74.5 | 8.7 | 300 | 181 | 171 | 240 |
| 32 | 5.6 | 70.0 | 24.4 | 24.6 | 62.8 | 12.6 | 380 | — | 167 | 425 |
| 33 | 7.5 | 60.0 | 32.5 | 31.8 | 52.0 | 16.2 | 454 | 189 | 168 | 355 |
| 34 | 9.5 | 50.0 | 40.5 | 38.8 | 41.9 | 19.3 | 527 | 224 | 168 | 240 |
| 35 | 11.4 | 40.0 | 48.6 | 45.1 | 32.3 | 22.6 | 601 | 262 | 171 | 110 |
| 19 | 13.0 | 31.5 | 55.5 | 50.0 | 24.9 | 25.1 | 644 | 297 | — | — |
| 36 | 13.8 | 27.5 | 58.7 | 52.4 | 21.4 | 26.2 | 645 | 274 | 250 | 55 |
| 37 | 14.2 | 25.0 | 60.8 | 53.7 | 19.3 | 27.0 | 652 | 282 | 246 | 125 |
| 38 | 15.3 | 20.0 | 64.7 | 56.7 | 15.1 | 28.2 | 670 | 383 | 250 | 120 |
| 39 | 16.1 | 15.0 | 68.9 | 59.0 | 11.3 | 29.7 | 655 | 492 | 248 | 65 |
| 40 | 17.0 | 10.0 | 73.0 | 61.5 | 7.4 | 31.1 | 642 | 540 | 245 | 55 |
| 41 | 17.8 | 6.0 | 76.2 | 63.6 | 4.4 | 32.0 | 628 | 566 | 246 | 25 |
| 42 | 18.0 | 5.0 | 77.0 | 64.1 | 3.7 | 32.2 | 617 | 571 | 252 | — |
| 43 | 18.5 | 2.5 | 79.0 | 64.4 | 1.8 | 32.8 | 605 | 566 | 254 | — |
| 12 | 19.06 | — | 80.94 | 66.7 | — | 33.3 | 551 | — | — | — |

In Tabelle 4 und Fig. 15 sind die Resultate der thermischen Analyse, die sich auf den Schnitt Sn ←→ $SnMg_2$ beziehen, zusammengestellt. (Vgl. hierzu auch Fig. 10.)

Die Kurven *Ca*, *ab* und *bD* sind die Schnittlinien durch die Flächen der primären Krystallisation von reinem Zinn, der Mischkrystalle der $\alpha$-Reihe und der $\beta$-Reihe.

In der Linie (*v*)(*o*) wird die Schraubenfläche der sekundären Krystallisation von $SnMg_2$ und Zinn geschnitten und zwar in ihrem horizontalen Teil von (*v*) bis *a* — nach der primären Krystallisation

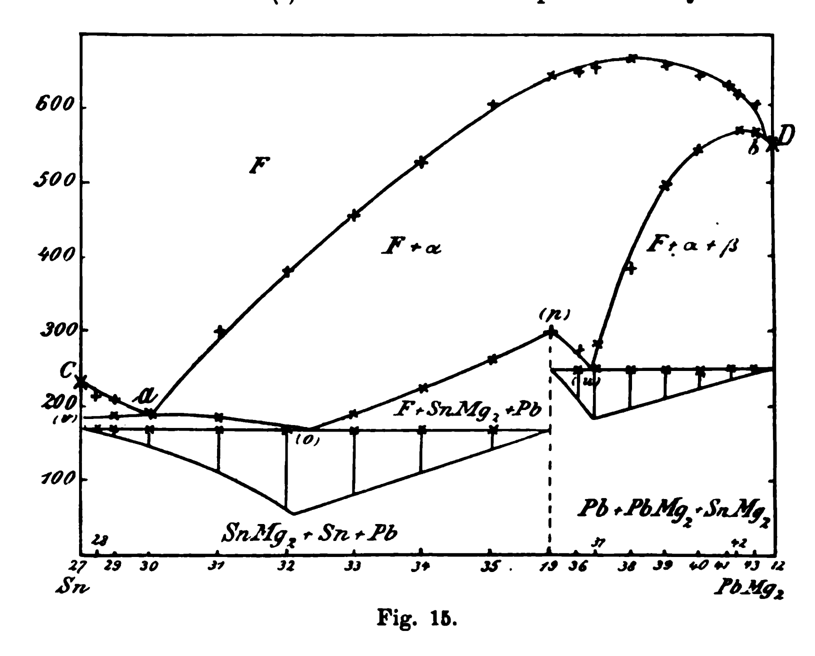



Fig. 15.

von Zinn, und von *a* bis (*o*) — nach der primären der $\alpha$-Krystalle. (*o*)(*p*)(*u*) ist die Schnittlinie durch die Fläche der sekundären Krystallisation von Pb und $SnMg_2$ nach der primären von $\alpha$. (*u*)*b* ist die Schnittlinie durch die Regelfläche, welche sich auf das Gleichgewicht zwischen den primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystallen, den Schmelzen und den $\beta$-Krystallen bezieht. Die den Punkt (*o*) und (*u*) schneidenden Horizontalen entsprechen den beiden Horizontalebenen des ternären nonvarianten Gleichgewichts.

Wichtig war die Feststellung der Koordinaten des Punktes *a* (t = 189°, Gewichtsprozente: Mg 2.0, Sn 90.0 und Pb 8.0), weil *a* ein Punkt der Raumkurve *vo* (vgl. Fig. 13) ist. Der Punkt *b* ist ein Punkt der Grenzkurve *qu*, seine Koordinaten konnten nicht

genau festgestellt werden, er liegt jedenfalls sehr nahe der reinen Verbindung $PbMg_2$.

Der Maximalpunkt (*p*) auf der Kurve der sekundären Krystallisation (*o*)(*p*)(*u*) wurde bei einer Anfangskonzentration gefunden, welche durch den Schnittpunkt der beiden Diagonalen des Trapezes, d. h. dieses Schnittes mit dem vorigen, bestimmt ist. Gleichzeitig wird die Zeitdauer der Krystallisation bei den Temperaturen der Punkte *o* und *u* für diese Ausgangskonzentration gleich Null. Daraus folgt, dafs mit der Schmelze *p*, wie bereits dargelegt wurde, reines $SnMg_2$ und Blei sich im nonvarianten Gleichgewicht befinden; ferner, dafs auch bei den Temperaturen von *o* und *u* reines $SnMg_2$ und keine Mischkrystalle mehr krystallisieren; denn man findet die den eutektischen Punkten *o* und *u* entsprechenden Haltepunkte im ganzen Konzentrationsgebiet des untersuchten Schnittes. Aus diesem Schlufs folgt weiter, dafs die Horizontalprojektionen der Punkte (*o*) und (*u*), bei welchen das Maximum der Zeitdauer dieser Haltepunkte gefunden wurde, sich im Konzentrationsdreieck mit $SnMg_2$ und den Punkten *o* und *u* auf Geraden befinden müssen (dem Punkt (*o*) entspricht eine Anfangskonzentration: Gewichtsprozente Mg 6, Sn 27, Pb 25; dem Punkt (*u*): Mg 14, Sn 27, Pb 59). Diese Schlufsfolgerung konnte später bei der Feststellung der Lage der Punkte *o* und *u* bestätigt werden.

## IV. Versuchsreihe.

Tabelle 5.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Atom-% | | | Temp. des Beginns der Krystall. (binäre Kryst.) in ° | Ternäre Krystallisation | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
| 44 | 2.5 | 97.5 | — | 11.1 | 88.9 | — | 209 | — | — |
| 30 | 2.0 | 90.0 | 8.0 | 9.3 | 86.3 | 4.4 | 189 | 167 | 95 |
| 45 | 1.8 | 85.0 | 13.2 | 8.7 | 83.9 | 7.4 | 183 | 169 | 155 |
| 46 | 1.6 | 75.0 | 23.4 | 8.1 | 77.9 | 14.0 | 172 | 169 | 280 |
| 47 | 1.5 | 68.5 | 30.0 | 7.9 | 73.6 | 18.5 | — | 166 | 530 |
| 48 | 1.5 | 65.0 | 33.5 | 8.0 | 71.0 | 21.0 | — | 165 | 460 |
| 49 | 1.4 | 60.0 | 38.6 | 7.7 | 67.4 | 24.9 | 184 | 167 | 410 |
| 50 | 1.3 | 50.0 | 48.7 | 7.5 | 59.2 | 33.3 | 207 | 165 | 355 |
| 51 | 1.0 | 34.0 | 65.0 | 6.4 | 44.5 | 49.1 | 240 | 165 | 235 |
| 52 | 1.0 | 19.0 | 80.0 | 7.0 | 27.2 | 65.8 | 269 | 165 | 100 |
| 25 | 1.0 | 2.5 | 96.5 | 7.8 | 4.0 | 88.2 | 300 | — | — |

Der Punkt *p* (Fig. 13) ist bereits früher festgelegt worden vgl. S. 399); ferner wurde bereits ein Punkt der Kurve *vo* (Fig. 13), der Punkt *a* bestimmt (vgl. S. 400). Der Punkt *v* ist der eutektische des binären Systems Sn—$SnMg_2$ und daher ebenfalls bekannt. So war es möglich, die Lage der Raumkurven *vo* und *op* zu extrapolieren; um die Richtigkeit dieser Extrapolation zu prüfen, wurde eine Reihe von Schmelzen des Schnittes *vop* untersucht. Die Er-

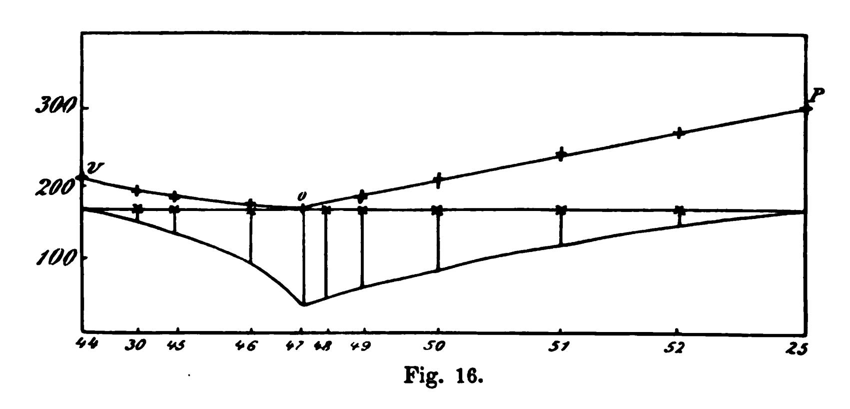



Fig. 16.

gebnisse dieser Versuche sind in Fig. 16 und Tabelle 5 zusammengestellt. Da für keine Schmelze mehr als ein Knick und ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven gefunden wurde, so ist die Richtigkeit der Extrapolation der genannten Kurven durch diese Versuche erwiesen.

Zu Beginn der Krystallisation scheiden sich auf den Kurven *vo* und *op* zwei Krystallarten ab, und zwar auf der Kurve *vo* Zinn und $SnMg_2$ und auf der Kurve *op* Blei und $SnMg_2$; im Punkte *o* bei 166° krystallisieren gleichzeitig Zinn, Blei und $SnMg_2$.

Die Beobachtung der Zeitdauer der Krystallisation bei der Temperatur des ternären eutektischen Punktes *o* gestattet eine genaue Bestimmung der Konzentration dieses Eutektikums; die Abkühlungskurve einer Legierung von der Zusammensetzung: Gewichtsprozente: Mg 1.5, Sn 68.5, Pb 30.0; Atomprozente: Mg 7.9, Sn 73.6, Pb 18.5 wies einen maximalen Haltepunkt bei 166° auf und gleichzeitig war der Knick der sekundären Krystallisation oberhalb dieses Haltepunktes verschwunden. Dafs die Zeitdauer der Haltepunkte erst bei *v* und *p* Null wird, beweist wiederum, dafs bei der Temperatur des Punktes *o* kein Mischkrystall der Reihe *α*, sondern reines $SnMg_2$ gleichzeitig mit Blei und Zinn krystallisiert.

## V. Versuchsreihe.

Tabelle 6.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% Mg | Sn | Pb | Atom-% Mg | Sn | Pb | Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in ° | Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in ° | Tertiäre Krystallisat. Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 54 | 20.0 | 5.0 | 75.0 | 67.0 | 3.4 | 29.6 | 628 | 571 | — | — |
| 41 | 17.8 | 6.0 | 76.2 | 63.6 | 4.4 | 32.0 | 628 | 566 | 246 | 25 |
| 55 | 16.0 | 7.0 | 77.0 | 60.4 | 5.4 | 34.2 | 625 | 554 | 250 | 50 |
| 56 | 14.0 | 8.0 | 78.0 | 56.4 | 6.6 | 37.0 | 597 | 496 | 251 | 80 |
| 57 | 12.0 | 9.0 | 79.0 | 51.8 | 8.0 | 40.2 | 582 | 397 | 250 | 120 |
| 58 | 10.0 | 10.0 | 80.0 | 46.7 | 9.5 | 43.8 | 559 | 336 | 249 | 170 |
| 59 | 8.0 | 11.0 | 81.0 | 40.4 | 11.4 | 48.2 | 533 | 275 | 250 | 210 |
| 60 | 7.0 | 11.5 | 81.5 | 37.0 | 12.4 | 50.6 | 519 | 261 | 252 | 145 |
| 61 | 6.0 | 12.0 | 82.0 | 33.1 | 13.6 | 53.3 | 508 | 291 | 247 | 35 |
| 21 | 5.0 | 12.5 | 82.5 | 29.0 | 14.8 | 56.2 | 493 | 303 | — | — |

Fig. 17.

In der graphischen Darstellung der in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche ist, der besseren Übersicht wegen, der Mafsstab sowohl in dem Schnittdiagramm Fig. 18, als auch in der Projektionsfigur Fig. 17, auf welche sich dieses Diagramm bezieht, doppelt so grofs gewählt worden als in den Figuren, welche die bis jetzt besprochenen Versuche veranschaulichen.

Fig. 18.

*cd* (Fig. 18) ist eine Schnittlinie durch die Fläche der primären Krystallisation der $\alpha$-Krystalle; *e*(*u*) durch die Regelfläche, die den Gleichgewichten zwischen den $\alpha$-Krystallen, den Schmelzen und den $\beta$-Krystallen entspricht; (*u*) (*p*) durch die Schraubenfläche der sekundären Krystallisation von Blei neben $SnMg_2$ nach der primären von $\alpha$.

Die den Punkt (*u*) schneidende Horizontale entspricht der durch den Punkt *u* der Raumfigur (Fig. 13) gelegten Horizontalebene des ternären nonvarianten Gleichgewichtes. Die Zeitdauer der Krystallisation bei 248°, der Temperatur desselben, wird erst für die beiden Endkonzentrationen des untersuchten Schnittes, Nr. 54 und Nr. 21, gleich Null gefunden. Dieselben befinden sich aber zugleich in den Schnitten $SnMg_2 \longleftrightarrow PbMg_2$ und $SnMg_2 \longleftrightarrow Pb$. Daraus folgt, dafs bei 248° kein Mischkrystall der Reihe $\alpha$, sondern reines $SnMg_2$ krystallisiert.

Dafs Maximum der Zeitdauer der Krystallisation bei 248° wird für den Punkt (*u*) gefunden. Die entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten 11.3 % Sn, 7.5 % Mg und 81.2 % Pb. Die Gerade, die im Konzentrationsdreieck diesen Punkt mit $SnMg_2$ verbindet, mündet im eutektischen Punkt des binären Systems $PbMg_2$—Pb; aufserdem wurde die Temperatur der Haltepunkte im ternären System, sowie in dem genannten binären System im Mittel übereinstimmend zu 248° bestimmt. Daraus folgt, dafs

der Punkt des ternären nonvarianten Gleichgewichtes *u* dem eutektischen Punkt des binären Systems $PbMg_2$—Pb jedenfalls sehr nahe liegt.

## VI., VII. und VIII. Versuchsreihe.

Tabellen 7, 8 und 9.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Atom-% | | | Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in ° | Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in ° | Tertiäre Krystallisat. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | | | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
| | | | | | 7. | | | | | |
| 62 | 4.0 | — | 96.0 | 26.2 | — | 73.8 | 300 | — 246 — | | — |
| 63 | 3.8 | 0.2 | 96.0 | 25.1 | 0.3 | 74.6 | 332 | 295 | 248 | 290 |
| 64 | 3.6 | 0.4 | 96.0 | 24.0 | 0.6 | 75.4 | 344 | 266 | 247 | 295 |
| 65 | 3.0 | 1.0 | 96.0 | 20.7 | 1.5 | 77.8 | 360 | 255 | 250 | 220 |
| 66 | 2.0 | 2.0 | 96.0 | 14.6 | 3.0 | 82.4 | 372 | 281 | 249 | 100 |
| 24 | 1.2 | 2.8 | 96.0 | 9.2 | 4.4 | 86.4 | 350 | 299 | — | — |
| | | | | | 8. | | | | | |
| 67 | 3.0 | — | 97.0 | 20.8 | — | 79.2 | — 247 — | | — | — |
| 68 | 2.52 | 0.52 | 96.86 | 18.0 | 0.7 | 81.3 | 335 | 250 | 248 | 175 |
| 69 | 2.2 | 1.0 | 96.8 | 15.9 | 1.5 | 82.6 | 338 | 267 | 248 | 150 |
| 70 | 1.8 | 1.52 | 96.68 | 13.4 | 2.3 | 84.3 | 349 | 272 | 250 | 75 |
| 71 | 1.4 | 2.0 | 96.6 | 10.6 | 3.1 | 86.3 | 345 | 294 | 245 | 30 |
| 25 | 1.0 | 2.5 | 96.5 | 7.8 | 4.0 | 88.2 | — 300 — | | — | — |
| | | | | | 9. | | | | | |
| 26 | — | — | 100 | — | — | 100 | 327 | — | — | — |
| 72 | 0.46 | 0.44 | 99.0 | 3.8 | 0.7 | 95.5 | 309 | 288 | 246 | 10 |
| 73 | 1.2 | 1.0 | 97.8 | 9.3 | 1.5 | 89.2 | 319 | 289 | 247 | 50 |
| 74 | 1.4 | 1.2 | 97.4 | 10.7 | 1.9 | 87.4 | 335 | 288 | 249 | 55 |
| 75 | 1.6 | 1.4 | 97.0 | 12.0 | 2.0 | 86.0 | 347 | 286 | 250 | 60 |
| 70 | 1.8 | 1.52 | 96.68 | 13.4 | 2.3 | 84.3 | 349 | 272 | 250 | 75 |

Zur definitiven Feststellung der räumlichen Lage des Punktes *u* und der Grenzkurven *qu* und *pu* (Fig. 13) wurden in dem in Frage kommenden Konzentrationsgebiet noch die in Tabellen 7, 8, 9 und Figg. 19 I, II, III und IV wiedergegebenen Versuche ausgeführt. Der Mafsstab in diesen Figuren ist bezüglich der Temperaturachse doppelt und bezüglich der Konzentrationsachse fünfmal so grofs gewählt worden als in den Figg. 10, 11, 14 und 15.

Die Kurven $gh$ (I), $ul(p)$ (II) und $ki$ (III) sind Schnittlinien durch die Fläche der primären Krystallisation der $\alpha$-Krystalle. $fg$ (I) ist die Schnittlinie durch die Fläche der primären Krystalli-

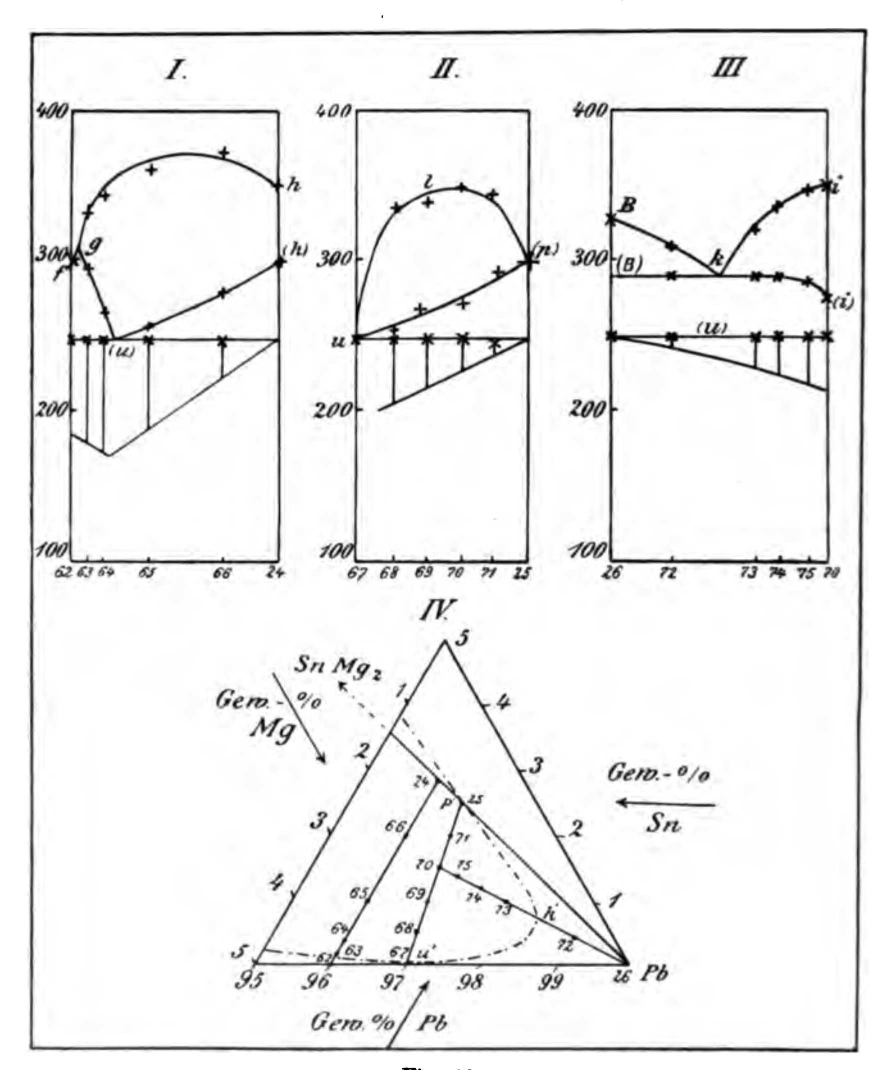



Fig. 19.

sation der $\beta$-Krystalle und $Bk$ (III) eine solche durch die der primären von reinem Blei.

Die Fläche der sekundären Krystallisation von $SnMg_2$ und Blei nach der primären von $\alpha$-Krystallen wird geschnitten in den Kurven

$(u)(h)$(I), $u(p)$(II) und $k(i)$(III), die Fläche derselben sekundären Krystallisation nach der primären von Blei in der Kurve $k(B)$.

Die drei Horizontalen in I, II und III sind die Schnittlinien durch die Horizontalebene der Krystallisation bei der Temperatur des Punktes $u$.

Die Horizontalprojektion des Punktes $(u)$ in Fig. 19 I, in welchem das Maximum der Zeitdauer der Krystallisation bei 248° gefunden wurde, dient in der bereits mehrfach angewandten Weise zur Bestimmung der Lage des Punktes $u$. Die $(u)$ entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten: Mg 3.4, Sn 0.6, Pb 96. Darnach befindet sich $(u)$ wiederum auf einer Geraden, die im Konzentrationsdreieck $SnMg_2$ mit dem eutektischen Punkt des binären Systems $SnMg_2$—Pb verbindet, und zwar, wie aus dieser Bestimmung hervorgeht, in unmittelbarer Nähe von diesem Punkt.

Der Punkt $g$(I), ein Punkt der Grenzkurve $qu$ wird gefunden aus dem Schnittpunkt der Kurven $hg$ und $(u)g$. Seine Koordinaten konnten nicht genau bestimmt werden, da sich $g$ in unmittelbarer Nähe von $f$ befindet.

Aus Fig. 19 II ersehen wir, daſs die Fläche der sekundären Krystallisation von Blei und $SnMg_2$ nach der primären von $\alpha$ die Horizontalebene des ternären nonvarianten Gleichgewichts im eutektischen Punkt des binären Systems $PbMg_2$—Pb schneidet. Das kann nur dann der Fall sein, wenn $u$ mit diesem Punkt praktisch zusammenfällt. Fig 19 III diente hauptsächlich zur Bestimmung der Lage der Raumkurve $pu$; der Punkt $k$ dieser Kurve wurde bei einer Konzentration von 0.8 Mg, 0.8 Sn und 98.4 Pb in Gewichtsprozenten gefunden. Sein Temperaturwert beträgt 288°.

## IX. Versuchsreihe.

(S. Tabelle 10, S. 408.)

Das aus den in Tabelle 10 zusammengestellten Versuchen entworfene Schnittdiagramm ist durch Fig. 20 wiedergegeben. Die Lage des Schnittes im Konzentrationsdreieck ist aus Fig. 10 zu ersehen.

Da dieser Schnitt von der Mg-Ecke aus geführt ist, so müssen alle Schmelzen von $A$ bis $n$ infolge der primären Krystallisation von reinem Magnesium immer in ein und denselben Punkt der Kurve $rs$ (Fig. 13) gelangen, welcher in Fig. 20 bei $n$ liegt. Daher muſs der zweite Knick auf den Abkühlungskurven der Schmelzen dieses Konzentrationsgebietes immer bei der Temperatur des Punktes $n$,

Tabelle 10.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% Mg | Gewichts-% Sn | Gewichts-% Pb | Atom-% Mg | Atom-% Sn | Atom-% Pb | Temp. d. Beg. der primären Krystall. in ° | Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in ° | Temp. d. Endes d. sek. Kryst. in ° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 76 | 100 | — | — | 100 | — | — | 651 | — | — |
| 77 | 90.0 | 5.0 | 5.0 | 98.2 | 1.1 | 0.65 | 631 | — | — |
| 78 | 80.0 | 10.5 | 10.0 | 96.2 | 2.4 | 1.4 | 618 | — | — |
| 79 | 70.0 | 15.0 | 15.0 | 93.5 | 4.1 | 2.4 | 605 | 554 | — |
| 80 | 60.0 | 20.0 | 20.0 | 90.4 | 6.1 | 3.5 | 577 | 558 | 537 |
| 81 | 55.0 | 22.5 | 22.5 | 89.0 | 7.0 | 4.0 | 563 | 553 | 529 |
| 82 | 50.0 | 25.0 | 25.0 | 86.1 | 8.8 | 5.1 | — | 551 | 527 |
| 83 | 45.0 | 27.5 | 27.5 | 83.7 | 10.3 | 6.0 | 602 | 550 | 520 |
| 84 | 40.0 | 30.0 | 30.0 | 80.6 | 12.3 | 7.1 | 665 | 529 | 487 |
| 85 | 30.0 | 35.0 | 35.0 | 72.7 | 17.3 | 10.0 | 725 | 487 | — |
| 4 | 24.4 | 37.8 | 37.8 | 66.7 | 21.2 | 12.1 | 735 | — | — |

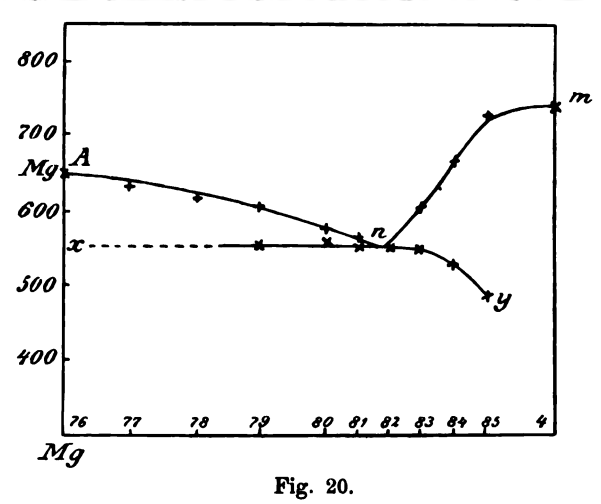



Fig. 20.

bei 554°, auftreten. Bei weiterer Wärmeentziehung ändert sich dann die Konzentration und Temperatur des Restes der Schmelzen auf der Raumkurve *rs* (Fig. 13), weshalb die Krystallisation mit einem Intervall abschliefst. Die Horizontale *xn* (Fig. 20) ist demnach keine eutektische, sondern gibt nur die Lage einer Reihe zweiter Knicke auf den Abkühlungskurven an.

*ny* ist die Schnittlinie mit der Schraubenfläche der sekun-

dären Krystallisation von Mg neben $\alpha$-Krystallen, nach der primären von $\alpha$-Krystallen.

Wie aus Tabelle 10 zu ersehen ist, konnte auf den Abkühlungskurven ein an den zweiten Knick sich anschliefsendes Krystallisationsintervall beobachtet werden; dieses Intervall entspricht der Krystallisation auf der Grenzkurve $rs$.

Wenn für die Schmelzen mit geringem Blei- und Zinngehalt ein zweiter Knick überhaupt nicht zur Beobachtung gelangte, so darf daraus nicht auf das Vorkommen ternärer Mischkrystalle geschlossen werden. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs wegen geringen thermischen Effektes der Beginn der sekundären Krystallisation der Beobachtung entging, wie auch GRUBE[1] bei der Ausarbeitung der Zustandsdiagramme der binären Systeme Mg—Pb und Mg—Sn auf den Abkühlungskurven der magnesiumreichen Schmelzen einen eutektischen Haltepunkt nicht mehr beobachten konnte. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprach auch die mikroskopische Untersuchung: selbst auf dem Schliff der erkalteten Schmelze Nr. 77, einer Legierung mit nur 1.1 $^0/_0$ Sn und 0.65 $^0/_0$ Pb (in Atomprozenten), waren sekundär krystallisierte $\alpha$-Krystalle deutlich zu erkennen.

Haltepunkte bei der Temperatur des ternären nonvarianten Punktes $s$ wurden nirgends beobachtet. Daraus folgt, dafs dieser Schnitt sich ganz in dem Gebiet befindet, in welchem Schlufserstarrung auf der Grenzkurve $rs$ stattfindet. Zu einer Ausscheidung der Mischkrystalle der Reihe $\beta$ kommt es demnach hier überhaupt nicht. Wichtig war die Feststellung der Koordinaten des Punktes $n$, der sich auf der Raumkurve $rs$ befindet: $t = 554^0$; Konzentration in Gewichtsprozenten: Mg 52 $^0/_0$, Sn 24 $^0/_0$, Pb 29 $^0/_0$.

### X., XI. und XII. Versuchsreihe.

(S. Tabellen 11, 12 u. 13, S. 410.)

Um die räumliche Lage der Grenzkurven $rs$ und $qs$ und des ternären nonvarianten Punktes $s$ (Fig. 13), sowie die Konzentrationen der mit der Schmelze $s$ im Gleichgewicht stehenden Mischkrystalle der Reihen $\alpha$ und $\beta$ zu bestimmen, wurden die in den Tabellen 11, 12 und 13 zusammengestellten Versuche ausgeführt; dieselben sind in den Schnittdiagrammen Figg. 21 I, II und III graphisch dargestellt. I bezieht sich auf das Konzentrationsdreieck Fig. 10, ist aber im verdoppelten Mafsstab gezeichnet worden, II und III beziehen sich auf Fig. 17.

[1] Siehe Anmerkung 2 auf S. 386 und 1 auf S. 388.

Tabellen 11, 12 u. 13.

| Nr. der Schmelze | Konzentrationen in Gewichts-% | | | Atom-% | | | Temp. d. Beg. d. prim. Kryst. in ° | Temp. d. Beg. d. sek. Kryst. in ° | Tertiäre Krystallisat. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mg | Sn | Pb | Mg | Sn | Pb | | | Temp. in ° | Zeitdauer in Sek. |
| | | | | | 11. | | | | | |
| 86 | 55.0 | — | 45.0 | 91.4 | — | 8.6 | 573 | 467 | — | — |
| 87 | 50.0 | 5.0 | 45.0 | 88.7 | 1.8 | 9.5 | 552 | 508 | 467 | 5 |
| 88 | 45.0 | 10.0 | 45.0 | 86.0 | 3.9 | 10.1 | — | 524 | 469 | 10 |
| 89 | 42.5 | 12.5 | 45.0 | 84.5 | 5.0 | 10.5 | 546 | 514 | 467 | 5 |
| 90 | 40.0 | 15.0 | 45.0 | 82.7 | 6.4 | 10.9 | 588 | 512 | 467 | 5 |
| | | | | | 12. | | | | | |
| 91 | 40.0 | — | 60.0 | 85.0 | — | 15.0 | 509 | 467 | — | — |
| 92 | 37.0 | 1.5 | 61.5 | 83.0 | 0.7 | 16.3 | 487 | 475 | 468 | 50 |
| 93 | 35.0 | 2.5 | 62.5 | 81.6 | 1.2 | 17.2 | 502 | 474 | 467 | 70 |
| 94 | 32.0 | 4.0 | 64.0 | 79.3 | 2.0 | 18.7 | 539 | 474 | 468 | 100 |
| 95 | 25.0 | 7.5 | 67.5 | 72.4 | 4.5 | 23.1 | 613 | 536 | 466 | 60 |
| 96 | 22.0 | 9.0 | 69.0 | 68.9 | 5.7 | 25.4 | 633 | 556 | 468 | 15 |
| 9 | 20.5 | 9.7 | 69.8 | 66.8 | 6.4 | 26.8 | 644 | 571 | — | — |
| | | | | | 13. | | | | | |
| 97 | 22.0 | — | 78.0 | 70.5 | — | 29.4 | 552 | 464 | — | — |
| 98 | 22.0 | 1.0 | 77.0 | 70.4 | 0.6 | 29.0 | 564 | 555 | 464 | 38 |
| 99 | 22.0 | 2.0 | 76.0 | 70.2 | 1.3 | 28.5 | 572 | 553 | 465 | 35 |
| 100 | 22.0 | 5.0 | 73.0 | 69.7 | 3.2 | 27.1 | 607 | 551 | 467 | 26 |
| 101 | 22.0 | 7.0 | 71.0 | 69.2 | 4.5 | 26.3 | 625 | 549 | 466 | 20 |
| 102 | 22.0 | 9.0 | 69.0 | 68.9 | 5.7 | 25.4 | 631 | 551 | 467 | 15 |

In Figg. 21 sind $ab$(I) und $ef$(II) Schnittlinien durch die Flächen der primären Krystallisation von Magnesium, $bc$(I), $fg$(II) und $km$(III) durch die Fläche der primären Krystallisation von $\alpha$, $ik$(III) durch die der $\beta$-Krystalle.

$(s)b$(I) und $(s)f$(II) entsprechen der sekundären Krystallisation von $\alpha$ neben Magnesium nach der primären von Magnesium, $bd$(I) und $fs$(II) derselben sekundären Krystallisation nach der primären von $\alpha$; $s_1 h$(II) und $kn$ sind Schnittlinien durch die Regelfläche der Gleichgewichte zwischen $\alpha$-Krystallen mit Schmelzen und $\beta$-Krystallen.

Die Horizontalen in I, II und III sind Schnittlinien durch die Ebene des nonvarianten Gleichgewichtes, die durch den Punkt $s$ gelegt ist. In diesem Punkt verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$\text{Schmelze } s + \text{Mischkrystall } \alpha \rightleftarrows \text{Mischkrystall } \beta + \text{Mg}.$$

Die Temperatur der Haltepunkte im ternären System, sowie im binären System Mg—$PbMg_2$ wurde im Mittel übereinstimmend zu 467° gefunden.[1] Darnach liegt auch hier der ternäre nonvariante Punkt *s* dem eutektischen Punkt des binären Systems so nahe, daſs eine praktische Unterscheidung nicht möglich ist.

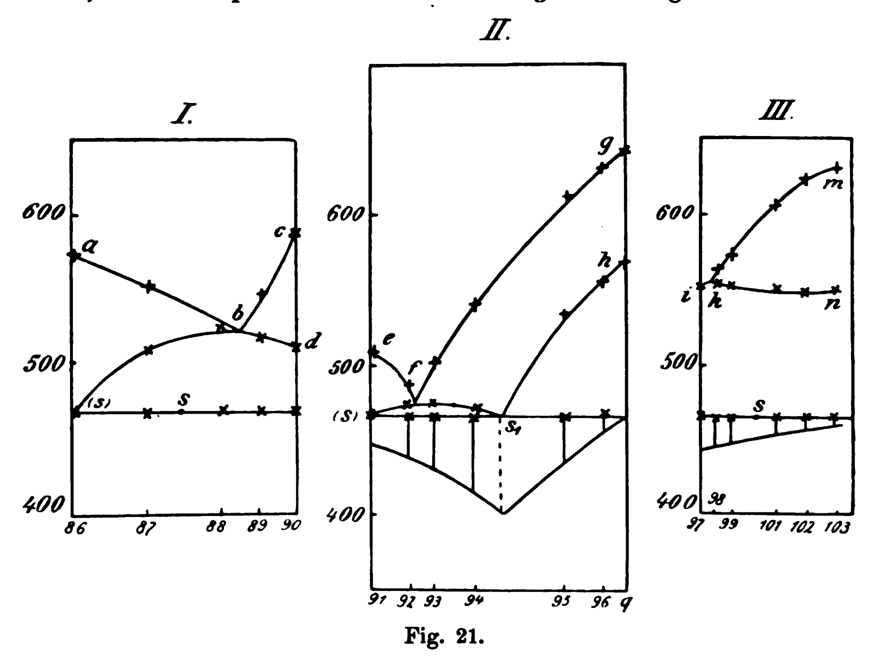



Fig. 21.

Die Konzentration des mit der Schmelze *s* im Gleichgewicht stehenden Endgliedes der Mischkrystallreihe *α* kann aus den in Fig. 21 I und II wiedergegebenen Schnittdiagrammen und den entsprechenden Konzentrationsfiguren Fig. 10 und Fig. 17 annähernd bestimmt werden. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von der Zusammensetzung des Schnittes I wurden, wie aus Tabelle 11 zu ersehen ist, kurze Haltepunkte bei der Temperatur des Punktes *s* beobachtet. Für die Schmelze Nr. 90 (Gewichtsprozente: 40.0 Mg, 15.0 Sn, 45.0 Pb; Atomprozente: 82.7 Mg, 6.4 Sn, 10.9 Pb) konnte dieser Haltepunkt gerade noch beobachtet werden. Diese Konzentration befindet sich demnach dicht an der Grenze der Ausdehnung der eutektischen Horizontalebene. Verbindet man daher den

---

[1] Grube gibt die Schmelztemperatur des Eutektikums $PbMg_2$—Mg zu 459°, Kurnakow und Stepanow zu 475°; meine Bestimmung zu 467° liegt somit in der Mitte zwischen diesen beiden Angaben.

Punkt Nr. 90 in dem Konzentrationsdreieck Fig. 10 mit Mg durch eine Gerade, so wird die Verlängerung derselben die Schnittlinie $SnMg_2$ ⟷ $PbMg_2$ etwa bei der Konzentration des Mischkrystalls der Reihe $\alpha$, der mit der Schmelze $s$ im Gleichgewicht ist, schneiden müssen. Hiernach ist die Zusammensetzung dieses Mischkrystalls $\alpha_s$ 19.5 Gewichtsprozent Sn, 22 % Mg und 58.5 % Pb. Vermutlich ist diese Bestimmung nicht ganz richtig und ist der Bleigehalt zu hoch und der Zinngehalt zu niedrig gefunden worden.

Die dem Punkt $s_1$ in Fig. 21 II entsprechende Anfangskonzentration ist in Gewichtsprozenten: 4.5 % Mg, 30.7 % Sn und 64.8 % Pb. Wenn wir diesen Punkt mit dem Punkt $s$ im Konzentrationsdreieck durch eine Gerade verbinden, so schneidet die Verlängerung derselben den Schnitt $SnMg_2$ ⟷ $PbMg_2$ in einem Punkte, welcher die Zusammensetzung desjenigen $\alpha$-Krystalles anzeigt, der mit der Schmelze $s$ (Fig. 13) koexistiert. Hiernach ist die Konzentration von $\alpha_s$ in Gewichtsprozenten: 22 % Mg, 21 % Sn und 57 % Pb.

Diese beiden Bestimmungen ergeben somit eine übereinstimmende Zusammensetzung für $\alpha_s$ und $\alpha_1$,[1] das heifst für den Mischkrystall der Reihe $\alpha$, der mit der Schmelze $s$ bei 467°, und für den Mischkrystall derselben Reihe, der mit der Schmelze $q$ (Fig. 13) bei 570° im Gleichgewicht steht.

Die Konzentration des bei 467° gesättigten Mischkrystalles der Reihe $\beta$ konnte mit Sicherheit nicht ermittelt werden. Jedenfalls steht er in seiner Zusammensetzung der reinen Verbindung $PbMg_2$ sehr nahe.

$b$ (Fig. 21 I) und $f$ (Fig. 21 II) sind Punkte der Raumkurve $rs$ (Fig. 13). Daher war die Bestimmung ihrer Koordinaten von Wichtigkeit. Für $b$ wurde gefunden $t = 524°$; Gewichtsprozente 11 % Sn, 44 % Mg und 45 % Pb; für $f$: $t = 475°$; Gewichtsprozente 1.8 % Sn, 36.3 % Mg und 61.9 % Pb.

$k$ in Fig. 21 III ist ein Punkt der Raumkurve $qs$ (Fig. 13), seine Koordinaten konnten jedoch nicht genau bestimmt werden, weil er sich in unmittelbarer Nähe von dem Punkte $i$ befindet.

## Die Struktur der Legierungen.

Durch die mikroskopische Untersuchung der Schliffflächen der Reguli wurden die aus dem Zustandsdiagramm gezogenen Schlufsfolgerungen im ganzen Umfang bestätigt.

So waren die Schliffflächen der erkalteten Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $SnMg_2$ ⟷ $PbMg_2$ überein-

[1] Vergleiche S. 390.

stimmend mit dem Diagramm desselben (Fig. 11) von $E$ bis $\alpha_1$ ganz homogen und es konnten meistens nur undeutliche Konturen der Mischkrystalle der Reihe $\alpha$ bemerkt werden. In Fig. 1 auf Tafel VI ist das Photogramm eines Schliffes aus diesem Konzentrationsgebiet (Schmelze Nr. 4, Gewichtsprozente: 37.8 Pb, 37.8 Sn, 24.4 Mg) wiedergegeben. Die Legierung besteht fast ausschliefslich aus grofsen, ziemlich homogenen Polyedern, mit sehr geringen Mengen von Magnesium, welche den hellen Flecken zwischen den Polygonen entsprechen. Diese geringe Beimengung von Magnesium kommt daher, dafs die Gesamtzusammensetzung der Legierung sich nicht genau in dem Schnitt $SnMg_2$ ⟵⟶ $PbMg_2$ befindet.

Da die Legierung sehr spröde ist, so springen aus derselben beim Schleifen leicht Lamellen heraus, wodurch auf der Schliffläche Vertiefungen entstehen, die auf den ersten Blick für ein zweites Strukturelement gehalten werden könnten.

Überschreiten wir die Konzentration $\alpha_1$ und nähern wir uns der Zusammensetzung der Verbindung $PbMg_2$, so erscheint im mikroskopischen Gesichtsfeld ein neues Strukturelement, das von den Mischkrystallen der Reihe $\alpha$, die einen bläulichen Farbenton besitzen, durch seine hellgelbe Farbe unterschieden ist. Es sind dies die Mischkrystalle der Reihe $\beta$, deren Menge von $\alpha_1$ bis $\beta_1$ beständig zunimmt, und die von $\beta_1$ bis zu reinem $PbMg_2$ das ganze Gesichtsfeld ausfüllen.

Auf dem Schliffe der erkalteten Schmelze Nr. 8 (Gwichtsprozente: 69.3 Pb, 10.0 Sn, 20.7 Mg) müssen nach dem Diagramm Fig. 11 die beiden Strukturelemente etwa in gleicher Menge vorhanden sein. In Fig. 2 auf Tafel VI sieht man in bester Übereinstimmung hiermit die dunkler gefärbten Krystalle der Reihe $\alpha$ neben den helleren der Reihe $\beta$. Die zerfetzten Konturen der Krystalle sind charakteristisch für den Fall, dafs sich aus einer Krystallart und Schmelze bei einer bestimmten Temperatur eine zweite Krystallart gebildet hat.

Alle Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $SnMg_2$ ⟵⟶ $PbMg_2$ (Fig. 11) waren von vielen grofsen Poren durchsetzt, sie waren alle sehr spröde und brüchig und oxydierten sich schnell, ebenso wie die reinen Verbindungen $SnMg_2$ und $PbMg_2$[1] an feuchter Luft.

Die Reguli aus dem Konzentrationsgebiet der primären Ausscheidung der $\alpha$-Mischkrystalle und der sekundären Krystalli-

[1] Vergl. Anmerkg. 2 auf S. 386 und 1 auf S. 388.

sation dieser Mischkrystalle neben Magnesium wurden mit zunehmendem Magnesiumgehalt weniger brüchig, waren sonst aber äufserlich sehr ähnlich den ganz aus $\alpha$-Krystallen bestehenden.

In Fig. 3 auf Tafel VI sieht man das Photogramm der Schliffläche einer Legierung mit 35 % Pb, 35 % Sn und 30 % Mg (in Gewichtsprozenten; Nr. der Schmelze 85, Schnittdiagramm Fig. 20). Die dunkler gefärbten, primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle sind von hellerem Magnesium umgeben, welches sekundär auf der Raumkurve $rs$ krystallisierte bei gleichzeitigem weiteren Wachstum der $\alpha$-Krystalle.

Fig. 4 (Tafel VI) zeigt einen Schliff mit gröfserem Magnesiumgehalt (45.0 % Pb, 15 % Sn und 40 % Mg in Gewichtsprozenten; Schmelze Nr. 90, Fig. 21 I). Die primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle haben sich hier besser ausbilden können; auf dem Photogramm sieht man auf der rechten Seite einen Teil eines solchen $\alpha$-Krystalles, der dunkler gefärbt ist; er hatte die Gestalt eines wohlausgebildeten Würfels. Die weifsen Flecke, welche diesen Krystall umgeben, sind Magnesium, welches gleichzeitig mit den Mischkrystallen $\alpha$ auf der Raumkurve $rs$ (Fig. 13) in Gestalt eines Pseudo-Eutektikums von schöner lamellarer Struktur krystallisiert. Schöne Lamellen eines solchen Pseudo-Eutektikums, welches der sekundären Krystallisation auf der Raumkurve $rs$ entspricht, zeigt Fig. 5 auf Tafel VI. Die Ausgangskonzentration (Gewichtsprozente: 25 Pb, 25 Sn, 50 Mg; Schmelze Nr. 82, Fig. 20) befindet sich in unmittelbarer Nähe der Grenzkurve $rs$. Die wenigen primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle, die über den ganzen Schliff verstreut waren, sind auf dem Photogramm nicht zu sehen; es waren gut ausgebildete Würfel und Polygone, die in eine Grundmasse eingebettet waren, deren Struktur durch Fig. 5 (Tafel VI) wiedergegeben ist.

Fig. 6 auf Tafel VI zeigt den Schliff einer Legierung mit primär krystallisiertem Magnesium (Gewichtsprozente: 15 Pb, 15 Sn, 70 Mg; Schmelze Nr. 79, Fig. 20); das spezifisch viel leichtere Magnesium nimmt in Gestalt unregelmäfsiger weifser Polygone fast das ganze Gesichtsfeld ein und ist von dunkler gefärbten, sekundär krystallisierten $\alpha$-Krystallen umgeben.

Die Legierungen, in denen während der Krystallisation die primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle mit der Schmelze auf der Raumkurve $qs$ unter Bildung von $\beta$-Krystallen reagiert hatten. und deren Schlufserstarrung im Punkte $s$ stattgefunden hatte, zeigten übereinstimmend hiermit auf ihren Schliffflächen drei Strukturelemente:

dunklere bläuliche $\alpha$-Kriystalle, gelbliche $\beta$-Krystalle und weifses Magnesium.

Die Legierungen aus dem Konzentrationsgebiet des Trapezes $D'B'C'E'$ (Fig. 13) waren nur schwierig zu schleifen, da die Grundmasse aus einem sehr weichen zinn- oder bleireichen Konglomerat besteht. Fig. 7 auf Tafel VII entspricht einer Legierung von der Zusammensetzung Gewichtsprozente: 32.5 Pb, 60 Sn, 7.5 Mg (Schmelze Nr. 33, Fig. 15). Man unterscheidet primär ausgeschiedene $\alpha$-Krystalle von dem sekundär gebildeten Gemenge der $\alpha$-Krystalle und Blei und das ternäre Eutektikum $o$ (Fig. 13), welches aus Zinn, Blei und $SnMg_2$ besteht. Die primär ausgeschiedenen $\alpha$-Krystalle sind die grofsen weifsen Polygone; sie waren sehr viel härter als ihre Umgebung und gruben sich daher beim Schleifen tief in dieselbe ein; hiervon rühren auch die schwarzen Zonen her, die sie umgeben, dieselben sind nichts weiter als Löcher. Das sekundär krystallisierte Blei hebt sich in Gestalt dunkler Flecken von dem viel zinnreicheren Eutektikum $o$ ab. Die Struktur dieses Eutektikums $o$ ist in Fig. 7 Tafel VII nicht kenntlich, die angewandte Vergröfserung war dazu zu schwach. Eine Legierung, die nach der thermischen Untersuchung die Zusammensetzung dieses Eutektikums hatte (Gewichtsprozente: 30 Pb, 68.5 Sn, 1.5 Mg; Schmelze Nr. 47, Fig. 16), wurde sorgfältig geschliffen und mit sehr verdünnter Salpetersäure schwach geätzt: bei 270 facher Vergröfserung konnten die drei Strukturelemente unterschieden werden. Fig. 9 auf Tafel VII gibt das Photogramm dieses Schliffes. Das weifse Strukturelement ist das Zinn, das schwarze das Blei; dazwischen sind wenige kleine Krystallnadeln von grauer Farbe der Verbindung $SnMg_2$ zu erkennen. Schärfere Konturen der Krystalle konnten nicht erhalten werden, da Blei und Zinn so weich sind, dafs sie auch beim sorgfältigsten Schleifen ausschmieren.

In Fig. 8 Tafel VII (Gewichtsproz.: 48.6 Pb, 40.0 Sn, 11.4 Mg; Schmelze Nr. 35, Fig. 15) ist die Krystallisationsfolge dieselbe wie in Fig. 7 Taf. VII. Nur ist, entsprechend dem Schnittdiagramm Fig. 15, die Menge des ternären Eutektikums sehr viel geringer, und die Menge des sekundär krystallisierten und durch Oxydation an der Luft dunkel gefärbten Bleis sehr viel gröfser als in Fig. 7 Tafel VII.

Fig. 10 Tafel VII zeigt den Schliff einer Legierung aus dem Konzentrationsgebiet des Schnittes $SnMg_2 \longleftrightarrow Pb$ (Gewichtsproz.: 55.5 Pb; 31.5 Sn, 13.0 Mg; Schmelze Nr. 19). Übereinstimmend mit dem Schnittdiagramm Fig. 14 sieht man primär ausgeschiedene

$\alpha$-Krystalle in einer sehr bleireichen und daher dunklen Grundmasse, die der eutektischen Krystallisation im Punkte $p$ von Blei und $SnMg_2$ entspricht.

Fig. 11 auf Tafel VII bezieht sich auf eine Legierung mit 80 Gewichtsproz. Pb, 10 % Sn und 10 % Mg. (Schmelze Nr. 58, Schnittdiagramm Fig. 18). Hier hat das Ende der Krystallisation im Punkte $u$ (Fig. 13) stattgefunden. Dieses Eutektikum ist ebenfalls sehr bleireich und daher äufserlich kaum vom Eutektikum $p$ in Fig. 10 Tafel VII zu unterscheiden.

---

Zum Schlufs erlaube ich mir, Herrn Prof. TAMMANN meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für das meiner Arbeit entgegengebrachte liebenswürdige Interesse.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

**Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1907.**

---

## Über Kupfersuperoxyd und die katalytische Zersetzung von Hypohalogenitlösungen durch Kupfer.

Von

ERICH MÜLLER.

Die kürzlich in diesen Blättern von L. MOSER[1] gemachten Mitteilungen über die Bildung von Kupfersuperoxyd möchte ich durch die Angabe einiger Beobachtungen ergänzen, die diesem entgangen sind. Es handelt sich dabei vor allen Dingen um eine Berichtigung der von ihm gemachten Angaben über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung.

Nach KRÜGER[2] soll beim Einleiten von Chlorgas in eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge eine schöne rote Lösung entstehen, die sich aber bald unter Entwickelung von Sauerstoff und Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd zersetzt. MAWROW[3] konnte unter den verschiedensten Bedingungen die Angaben KRÜGERS nicht bestätigen und auch MOSER gelang es nicht, Superoxydbildung zu beobachten.

Weiter hat VITALI[4] die Bildung von Kupferperoxyd gelegentlich der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Kupferhydroxyd beobachtet und diese Reaktion zum qualitativen Nachweis geringer Kupfermengen vorgeschlagen. Auch diese Angaben findet MOSER[1] nicht bestätigt.

Ich habe nun seinerzeit, als ich mit SPITZER[5] die Bildung eines gelben Superoxyds bei der Elektrolyse gefunden hatte, auch die

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 121.
[2] *Pogg. Ann.* **62** (1844), 447.
[3] *Z. anorg. Chem.* **32** (1900), 233.
[4] *Bull. Chim. Pharm.* **38** (1894), 668.
[5] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 25.

Einwirkung von Halogenit auf Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung untersucht, indem ich von dem Gedanken ausging, dafs der aktive Sauerstoff dieser Lösungen dieselbe Wirkung ausüben müsse wie der elektrolytisch entwickelte. In der Tat konnte ich damals die Bildung des gelben Superoxyds beobachten, nicht aber die einer roten Lösung.

Von einer weiteren Verfolgung dieser Erscheinungen sah ich seinerzeit ab, da mir Herr Moser mitteilte, dafs er über diesen Gegenstand arbeite; nachdem aber seine Resultate mit den meinigen nicht übereinstimmten, sah ich mich zu einer Wiederholung der Versuche genötigt. Diese bestätigte meinen früheren Befund und zeigte zudem, dafs aufser dem gelben Superoxyd bei Einwirkung von Halogenit auf Kupferhydroxyd noch unter gewissen Umständen ein karmoisinroter Körper erhalten werden kann, von dem schon Krüger und Crum reden.

Wenn Moser diese Erscheinungen entgangen sind, so liegt das jedenfalls an einer zufällig nicht geeigneten Wahl der Versuchsbedingungen. Denn die charakteristischen Farbenänderungen, aus denen man die Superoxydbildung erkennt, werden nur zu leicht verdeckt, wenn der Versuch so eingerichtet ist, dafs das schwarze Kupferoxyd entsteht.

Um die Bildung von Kupfersuperoxyd bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Kupferhydroxyd recht deutlich beobachten zu können, empfiehlt es sich, nicht eine Suspension sondern eine klare blaue Lösung des Hydroxyds in Lauge zu verwenden, weil dann niemals schwarzes Kupferoxyd entsteht. Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen zeigten, dafs starke Laugen sehr bedeutende Mengen von Kupferhydroxyd lösen, dasselbe aber zum grofsen Teil in Gestalt eines schwarzen wasserärmeren Hydrats wieder fallen lassen. So ergab sich z. B., dafs 13 n. NaOH sofort nach dem Schütteln mit Kupferhydroxyd ca. 45 g Kupfer pro Liter in Gestalt einer klaren tiefblauen Lösung aufgenommen hatte, nach mehrmonatlichem Schütteln aber nur mehr 2.06 g davon enthielt.

Die folgenden Lösungen, welche zu den Versuchen benutzt wurden, waren sämtlich gewonnen durch mehrmonatliches Schütteln mit einem Überschufs von Kupferhydroxyd und darauffolgendes Filtrieren durch einen Neubauer-Tiegel. Stellt man sich diese Lösungen durch Lösen der entsprechenden Menge blauen Hydroxyds in Lauge her, so kann man sicher sein, dafs nach langem Zuwarten kein dunkles Oxyd ausfällt.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 13.8 n. NaOH, | enthaltend | 2.06 g | Cu als Hydroxyd pro Liter |
| 2. | 10 n. „ | „ | 0.90 g | „ „ „ „ |
| 3. | 7.3 n. „ | „ | 0.54 g | „ „ „ „ |
| 4. | 4.2 n. „ | „ | 0.19 g | „ „ „ „ |

Leitet man in diese mehr oder weniger stark und rein blaugefärbten Lösungen gasförmiges Chlor, so werden sie zunächst grünlich, dann rein ledergelb. Bei den konzentrierten entsteht gleichzeitig eine flockige Ausscheidung eines gleichgefärbten Stoffes. Dieser ist zweifellos dasselbe Superoxyd, welches bei der Elektrolyse gebildet wird. Mit dem Gelbwerden der Lösung beginnt auch die Sauerstoffentwickelung. Unterbricht man jetzt die Zufuhr des Chlors, so dauert die Gasentwickelung an, der Hypochloritgehalt der Lösung nimmt ab, und wenn derselbe gleich Null geworden ist, ist die Lösung wieder rein blau geworden. Der folgende Versuch mag dies demonstrieren.

In 8.9 n. Natronlauge wurde Chlor geleitet, bis 1 ccm, nach PENNOT titriert,[1] 4 ccm $^1/_{10}$ n. $As_2O_3$-Lösung verbrauchte:

20 ccm dieser Lösung wurden ohne jeden Zusatz stehen gelassen: Lösung $A_1$.
20 ccm dieser Lösung erhielten einen Zusatz von 0.006 g Kupfer als Hydroxyd: Lösung $A_2$.
20 ccm dieser Lösung erhielten einen Zusatz von 0.00054 g Kupfer als Hydroxyd: Lösung $A_3$.

Die Lösungen gebrauchten pro 1 ccm $^1/_{10}$ n. $As_2O_3$:

| nach Stunden | $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ | Farbe der Lösung $A_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4 ccm | 4 ccm | 4 ccm | |
| $^1/_2$ | — | 3.2 | — | gelb |
| $2^1/_2$ | — | 1.45 | — | gelb |
| 6 | — | 0.42 | — | grünlichgelb |
| 18 | 4 | 0.00 | 3.2 | rein blau |
| 32 | — | — | 2.45 | |
| 68 | — | — | 1.85 | |

In Lösung $A_3$ war eine Färbung wegen des geringen Kupfergehalts nicht zu bemerken.

Wenn eine solche Lösung nach Zerstörung des Hypochlorits rein blau geworden ist, braucht man nur neuerdings Chlor einzuleiten, um dasselbe Schauspiel noch einmal zu sehen, d. h. sie wird

[1] Die Titration geschah in der Weise, dafs 1 ccm in eine Lösung von Kaliumbicarbonat gegeben und dann mit arseniger Säure nach der Tüpfelmethode titriert wurde.

wieder gelb, entwickelt Sauerstoff und wird nach Verschwinden des Hypochlorits wieder blau.

Ganz genau so wie Chlor verhält sich Brom, nicht aber Jod.

Wir sehen also, daſs die Hypochloritlösung schon durch kleine Mengen von Kupferhydroxyd katalytisch unter Sauerstoffentwickelung zersetzt wird. Die damit Hand in Hand gehenden Farbänderungen lassen aber auch keinen Zweifel über den Mechanismus der Katalyse. Man kann sehr schön mit bloſsem Auge verfolgen, daſs es sich hier um die primäre Bildung eines Superoxyds handelt, das sekundär in Oxyd und Sauerstoff zerfällt. Es liegt hier geradezu ein Schulbeispiel für diese Art Katalyse vor. Chlor und Brom sind zufolge ihres hohen Oxydationspotenials befähigt, dieses Primäroxyd zu bilden, Jod zufolge seines niederen nicht. Infolgedessen wird auch bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Kupferhydroxydlösungen keine Sauerstoffentwickelung bemerkt.

Bisher war nur von solchen Versuchsbedingungen die Rede, wo stets ein Überschuſs von Chlor dem Kupferhydrat begegnete. Etwas andere Verhältnisse treten auf, wenn das Umgekehrte vorliegt.

Gibt man in eine Porzellanreibschale etwas trockenes, fein gepulvertes blaues Kupferhydroxyd und läſst dazu eine stark alkalische Hypochlorit- oder Hypobromitlösung tropfen unter fleiſsigem Zerquetschen der breiigen Masse, so wird diese zunächst karmoisinrot, dann veilchenblau und schlieſslich braunschwarz. Die Erscheinungen sind von der Alkalität der Hypochloritlösung abhängig, wie folgender Versuch zeigt.

Es wurde in eine 12 n. Natronlauge Chlor so lange eingeleitet, bis 1 ccm der entstandenen Hypochloritlösung 12.6 ccm $^1/_{10}$ n. $As_2O_3$-Lösung bei der Titration nach Pennot verbrauchte. Mit dieser Lösung B wurden folgende vier Lösungen hergestellt, bei denen der Hypochloritgehalt der gleiche, die Alkalität aber verschieden war:

$B_1$: 5 ccm Lösung B + 15 ccm 12 n. NaOH
$B_2$: 5 „ „ B + 10 „ „ „ + 5 ccm $H_2O$
$B_3$: 5 „ „ B + 5 „ „ „ + 10 „ „
$B_4$: 5 „ „ B . . . . . . . . + 15 „ „

In 4 Porzellanschälchen wurden je 0.8 g trockenes, fein gepulvertes blaues Kupferhydroxyd gegeben und mit 1 ccm der verschiedenen Lösungen $B_1$, $B_2$, $B_3$ und $B_4$ verrieben. Die dabei an den breiigen Massen bezüglich der Farbänderung gemachten Beobachtungen bringt folgende Tabelle.

Beobachtung nach Minuten:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | sofort | 2 | 3 | | |
| Lösung $B_1$ | karmoisinrot | veilchenblau | braun | | |
| | sofort | 2 | 3 | 5 | |
| „ $B_2$ | karmoisinrot | karmoisinrot | veilchenblau | braun | |
| | sofort | 1 | 2 | 3—12 | 15 |
| „ $B_3$ | himmelblau also unverändert | graublau | karmoisinrot | veilchenblau | braun |
| | sofort bis 10 | 28 | 43 | 55 | |
| „ $B_4$ | himmelblau | graublau | braunblau | schwarzblau | |

Die karmoisinrote Färbung tritt also nicht mehr auf in 3 n. Natronlauge.

Gibt man zu der braun bis schwarz gewordenen Masse einen Überschufs von Hypochloritlösung, so zieht sich die Farbe ins gelbliche unter reichlicher Sauerstoffentwickelung.

Wenn man in eine Lösung der Zusammensetzung $B_1$ oder $B_2$ plötzlich eine gröfsere Menge Kupferhydroxyd einwirft und nun kräftig schüttelt, so hat man den Eindruck, als ob zunächst eine karmoisinrote Lösung entstände, die aber alsbald unter Braunwerden verschwindet. Diese Beobachtung hat jedenfalls auch Krüger[1] gemacht, als er fand, dafs bei Einleiten von Chlor in eine Suspension von Kupferhydroxyd in Natronlauge eine rote Lösung entsteht. Meines Erachtens handelt es sich aber nicht um eine Lösung, sondern um eine Suspension eines so gefärbten Stoffes.

Die Bildung des gelben Superoxyds erfolgt auch bei der Einwirkung von alkalischen Chlor- oder Bromlösungen auf metallisches Kupfer. Sehr schön kann man dies beobachten, wenn man auf den Boden eines Becherglases eine Scheibe blanken Kupferbleches legt und diese mit der Lösung B übergiefst. Das anfangs rote Kupfer wird zunächst plötzlich messinggelb. Alsbald aber sieht man von allen Teilen seiner Oberfläche Gasblasen emporsteigen, die eine wolkig gelbe Substanz mit sich nehmen. Nach kurzer Zeit ist die ganze Lösung mit dieser und mit Gasblasen erfüllt, während das Kupfer mit einer schwarzen Masse bedeckt ist.

Die gleiche Erscheinung läfst sich hervorrufen mit einer 12 n. Natronlauge, in der Brom gelöst ist (1 ccm = 6.8 $^1/_{10}$ n. $As_2O_3$) also auch metallisches Kupfer zersetzt Halogenitlösungen unter Sauerstoffentwickelung katalytisch.

Die Isolierung des gelben Superoxyds ist wegen seiner Zersetzlichkeit nicht durchführbar.

[1] l. c., siehe auch Krüger u. Crum, *Ann. Chem. Pharm.* 55, 213.

Es läfst sich abschliefsend sagen, dafs alkalische Lösungen von Hypochlorit und Hypobromit auf Kupferhydroxyd und metallisches Kupfer dieselbe Einwirkung haben wie der elektrische Strom an der Anode bei der Elektrolyse von Laugen. Es entsteht ein gelbes, höchst unbeständiges Superoxyd, das, wie früher erwähnt, offenbar verschieden ist von demjenigen, welches von THENARD, WELTZIEN, SCHMID und KRÜSS[1] durch Behandeln von Kupferhydroxyd mit Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Welcher Verbindung die karmoisinrote Farbe zukommt, mufs zurzeit dahingestellt bleiben. Das gelbe Superoxyd enthält, wie frühere Untersuchungen ergaben, jedenfalls das Kupfer im dreiwertigen Zustand. Da nach den übereinstimmenden Angaben von KRÜSS und MOSER das mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltene braune Superoxyd die Zusammensetzung $CuO_2$ hat, so folgt, dafs das Kupfer, in seinen Verbindungen wenigstens, mit dem Sauerstoff ein-, zwei-, drei- und vierwertig auftreten kann.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* **9** (1818), 51; *Ann.* **140** (1866), 207; *Journ. prakt. Chem.* **98** (1866), 136; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17** (1884), 2593.

*Stuttgart, Institut für Elektrochemie u. techn. Chemie der K. W. Technischen Hochschule, 24. Juni 1907.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1907.



# Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden **52, 53, 54.**

---

## Autorenregister.

# Sachregister.

## A.



## B.



## C.

## K.



## L.

M.



N.



O.



P.

## Z.

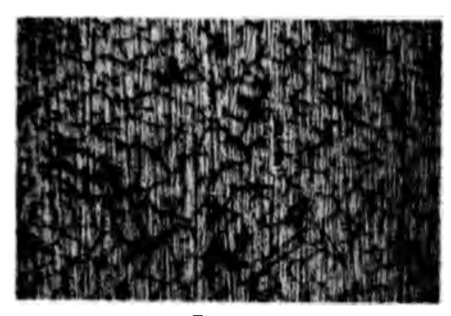


Fig. 1.
20 Gew.-Proz. Pt + 80 Gew.-Proz. Cu
80 fache Vergrößerung.

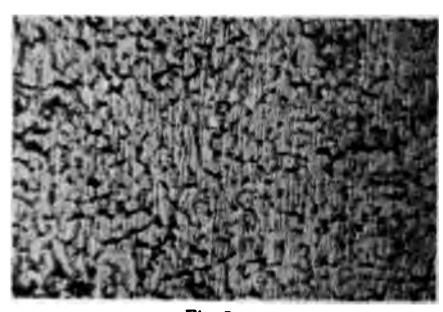


Fig. 2.
30 Gew.-Proz. Pt + 70 Gew.-Proz. Cu
80 fache Vergrößerung.

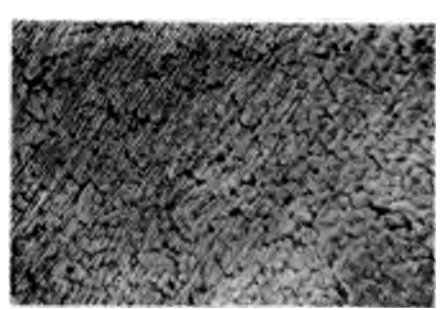


Fig. 3.
60 Gew.-Proz. Pt + 40 Gew.-Proz. Cu
80 fache Vergrößerung.

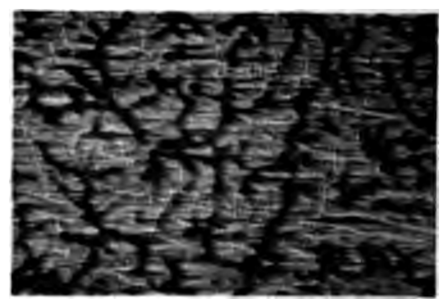


Fig. 4.
30 Gew.-Proz. Pt + 70 Gew.-Proz. Ag
80 fache Vergrößerung.
Normal abgekühlt.

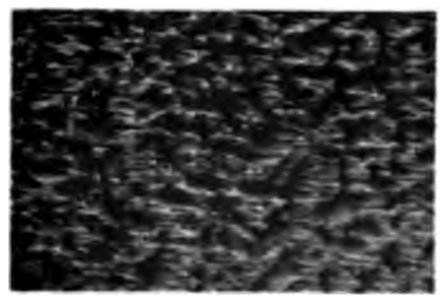


Fig. 5.
60 Gew.-Proz. Pt + 40 Gew.-Proz. Ag
80 fache Vergrößerung.
Normal abgekühlt.

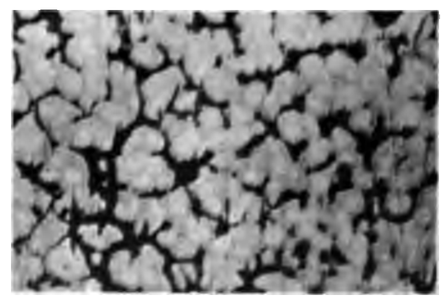


Fig. 6.
60 Gew.-Proz. Pt + 40 Gew.-Proz. Ag
80 fache Vergrößerung.
6 Stunden auf 1150° erhitzt.

Doerinckel.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



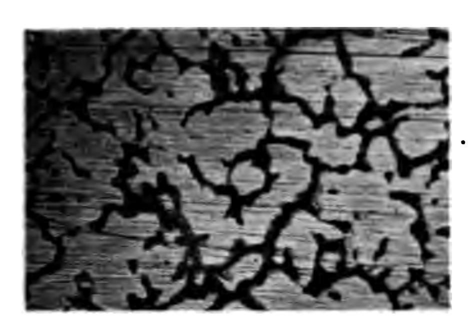


Fig. 1.
10 Gew.-Proz. Pt + 90 Gew.-Proz. Au
80 fache Vergrößerung.



Fig. 2.
30 Gew.-Proz. Pt + 70 Gew.-Proz. Au
80 fache Vergrößerung.

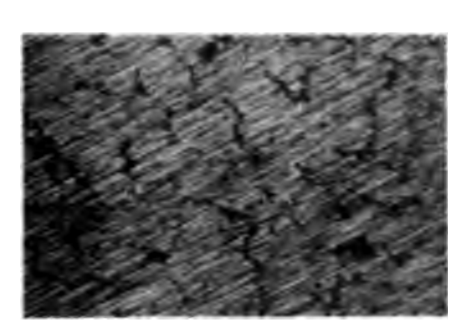


Fig. 3.
85 Gew.-Proz. Pt + 15 Gew.-Proz. Pb
80 fache Vergrößerung.

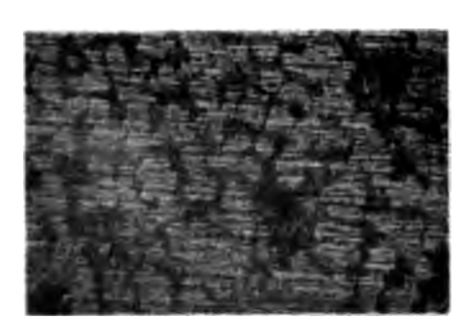


Fig. 4.
70 Gew.-Proz. Pt + 30 Gew.-Proz. Pb
80 fache Vergrößerung.



Fig. 5.
47,5 Gew.-Proz. Pt + 52,5 Gew.-Proz. Pb
80 fache Vergrößerung.



Fig. 6.
30 Gew.-Proz. Pt + 70 Gew.-Proz. Pb
80 fache Vergrößerung.

erinckel.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig)

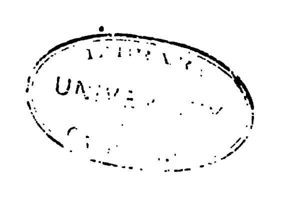




Fig. 1.
80 Gew.-Proz. Pt + 20 Gew.-Proz. Sn
80 fache Vergrößerung.

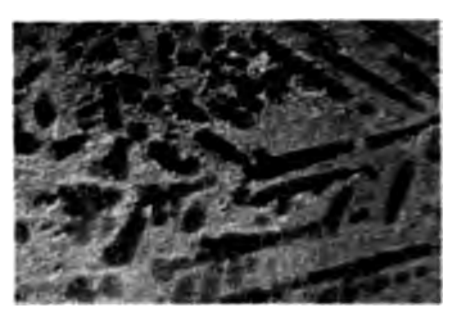


Fig. 2.
70 Gew.-Proz. Pt + 30 Gew.-Proz. Sn
80 fache Vergrößerung.

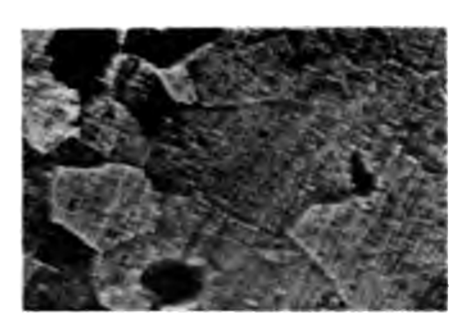


Fig. 3.
62,5 Gew.-Proz. Pt + 37,5 Gew.-Proz. Sn
80 fache Vergrößerung.



Fig. 4.
55 Gew.-Proz. Pt + 45 Gew.-Proz. Sn
80 fache Vergrößerung.

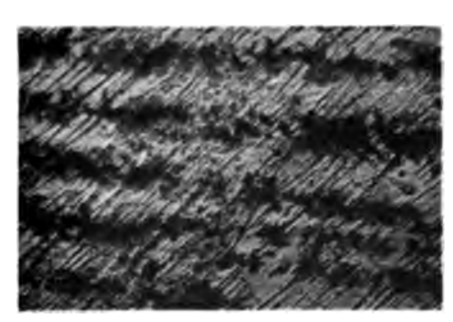


Fig. 5.
30 Gew.-Proz. Pt + 70 Gew.-Proz. Sn
80 fache Vergrößerung.



Fig. 6.
10 Gew.-Proz. Pt + 90 Gew.-Proz. Sn
25 fache Vergrößerung.

Doerinckel.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).





Fig. 1.
Nr. 4. 37,8% Pb, 37,8% Sn, 24,4% Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 2.
Nr. 8. 69,3% Pb, 10,0% Sn, 20,7% Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 3.
Nr. 85. 35% Pb, 35% Sn, 30% Mg
180fache Vergrößerung.

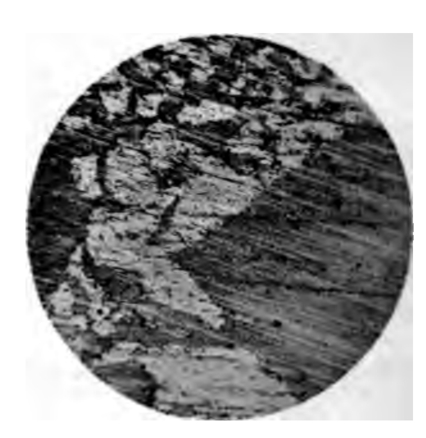


Fig. 4.
Nr. 90. 45% Pb, 15% Sn, 40% Mg
180fache Vergrößerung.



Fig. 5.
Nr. 82. 25% Pb, 25% Sn, 50% Mg
180fache Vergrößerung.

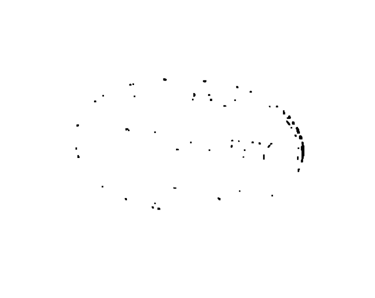


Fig. 6.
Nr. 79. 15% Pb, 15% Sn, 70% Mg
180fache Vergrößerung.

v. Vegesack.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



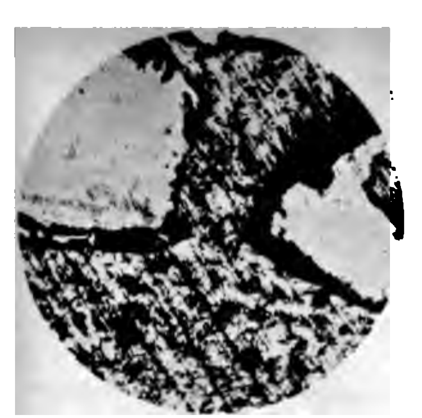


Fig. 7.
Nr. 33. 32,5 % Pb, 60,0 % Sn, 7,5 % Mg
80fache Vergrößerung.



Fig. 8.
Nr. 35. 48,6 % Pb, 40,0 % Sn, 11,4 % Mg
80fache Vergrößerung.

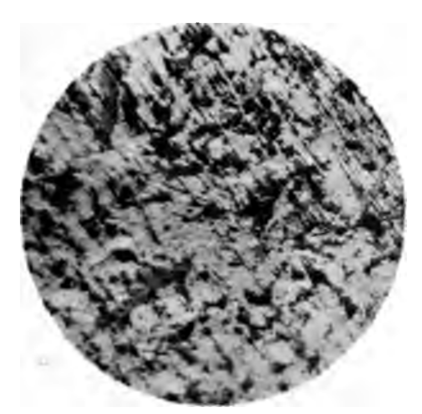


Fig. 9.
Nr. 47. 30,0 % Pb, 68,5 % Sn, 1,5 % Mg
270fache Vergrößerung.

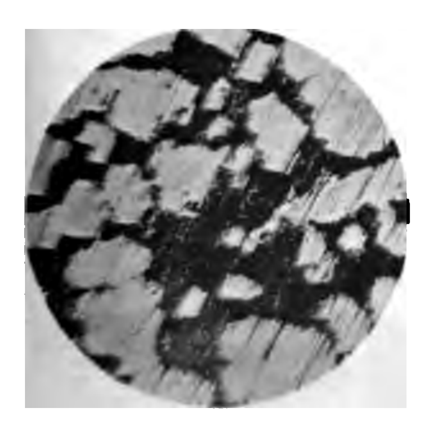


Fig. 10.
Nr. 19. 55,5 % Pb, 31,5 % Sn, 13,0 % Mg
80fache Vergrößerung.



Fig. 11.
Nr. 58. 80 % Pb, 10 % Sn, 10 % Mg
68fache Vergrößerung.

v. Vegesack.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.







